



Utilisation du FIB pour la nanostructuration et l'auto-assemblage de réseaux de nano-objets pour des applications microélectroniques.

Guillaume Amiard

► To cite this version:

Guillaume Amiard. Utilisation du FIB pour la nanostructuration et l'auto-assemblage de réseaux de nano-objets pour des applications microélectroniques.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Aix-Marseille Université, 2012. Français. NNT : . tel-00796428

HAL Id: tel-00796428

<https://theses.hal.science/tel-00796428>

Submitted on 4 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

TITRE :

**Utilisation du FIB pour la nanostructuration et
l'auto-assemblage de réseaux de nano-objets pour des
applications microélectroniques.**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

Faculté des Sciences et Techniques

*Discipline : Sciences pour l'ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et
Nanoélectronique*

présentée et soutenue publiquement par

AMIARD Guillaume

le 07 décembre 2012

Le Directeur de thèse : N. Cavassilas

*École doctorale "Sciences pour l'ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et
Nanoélectronique"*

JURY

D. Grosso	Professeur à Paris VI, Paris	Rapporteur
A. El Hdiy	Professeur à LRN, Reims	Rapporteur
N. Cavassilas	Maitre de conférence à AMU, Marseille	Directeur de thèse
I. Berbezier	Directeur de recherche CNRS, Marseille	Co-directrice de thèse
L. Favre	Maitre de conférence à AMU, Marseille	Encadrant
P. Donnadiou	Directeur de recherche CNRS, Grenoble	Président

ANNEE : 2012

A mes grands-pères.

A mon frère.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse, Madame Isabelle Berbezier, Directrice de Recherche CNRS au sein de l'AMU et Monsieur Nicolas Cavassilas, Maître de Conférences au sein de cette même université. Je les remercie pour la formation qu'ils m'ont prodiguée pendant ces années de thèse ainsi que pendant mes années de Master.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Antoine Ronda, Ingénieur de Recherche au sein de l'équipe NSE, sans qui il aurait été tout simplement impossible de travailler dans les conditions exceptionnelles qui m'ont été offertes durant ma thèse, que ce soit sur le plan des équipements disponibles que des formations afin de pouvoir en tirer le maximum.

Je n'oublie pas Monsieur Luc Favre, Maître de Conférences à l'AMU, pour m'avoir encadré chaque jour, m'avoir réorienté quand il le fallait, et pour toute son expertise en tant que microscopiste, ce qui a permis d'obtenir des photographies de microscopie de grande qualité. De plus je le remercie pour les relectures de mon manuscrit.

J'adresse mes remerciements aux membres de mon jury, Monsieur David Grosso, Professeur à Paris VI, et Monsieur Abdelillah El Hdiy, Professeur à l'Université de Reims, d'avoir pris le temps d'examiner mes travaux et d'avoir accepté d'être rapporteurs pour cette thèse. Je remercie également, Madame Patricia Donnadieu, Directrice de Recherche CNRS à Grenoble, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie aussi tous les Doctorants, Post-Doctorants, ATERs, avec qui j'ai pu travailler toutes ces années, Mansour Aouassa, Adrien Gouyé, Elise Ruiz-Gomes, Cyril Herrier, Soraya Gouder, et ceux que j'oublie, je leur souhaite « Bon vent ». Je remercie aussi tous les collaborateurs avec qui nous avons travaillé, le Canada, l'Espagne, l'Italie, l'Allemagne..

Je remercie également mes amis, qui m'ont soutenu pendant ma thèse. Ce ne fut pas une expérience de tout repos. Principalement Marie-Estelle Bruman, Alexandre Guiraud et Laura Cipres, pour m'avoir supporté et m'avoir aidé pour les relectures de mon manuscrit.

Je n'oublie pas ma famille, d'avoir été là, mes parents, mon frère et ma soeur.

«La folie, c'est se comporter de la même manière et s'attendre à un résultat différent.» (Albert Einstein)

TABLE DES MATIÈRES

1. <i>Introduction Générale</i>	1
2. <i>Croissance cristalline et diffusion.</i>	6
2.1 L'épitaxie : Généralités	6
2.1.1 Croissance cristalline : L'homoépitaxie	6
2.1.2 Croissance cristalline : L'hétéroépitaxie	8
2.1.3 Les couches relaxés	10
2.2 La croissance	11
2.2.1 Les modes de croissance	11
2.2.2 Les régimes de croissance	14
2.2.3 Les techniques de croissance	15
3. <i>Nanostructuration</i>	24
3.1 Introduction	24
3.2 Les différentes types de lithographies.	24
3.2.1 Les écritures en parallèle.	24
3.2.2 Les écritures séquentielles (ou en série)	28
3.3 Faisceau d'ions focalisé (Focussed ions beam : FIB)	32
3.4 Récapitulatif des techniques	37
4. <i>Auto-Organisation par démouillage : Nano-Cristaux et Nano-Aimants</i> . . .	43
4.1 Introduction.	43
4.2 Formation de Nano-cristaux par démouillage.	44
4.2.1 L'agglomération de film mince : le démouillage.	44
4.2.2 Diffusion de surface de films solides	45
4.2.3 L'oxydation sèche par RTP (Rapid Thermal processing). . . .	48
4.2.4 Germination et première étape	52
4.2.5 Propagation du front de démouillage	52
4.2.6 Les échantillons RTO.	56
4.2.7 Influence de la lithographie FIB sur le démouillage.	59
4.3 Dopage Magnétique - Nano-Aimants (Spintronique)	63
4.3.1 Diluted Magnetic Semiconductors III-V	64

4.3.2	Dopage Magnétique.	66
4.3.3	L'approche descendante (Top-Down).	67
5.	<i>Auto-organisation épitaxiale.</i>	77
5.1	Introduction	77
5.2	L'épitaxie par phase solide.	77
5.2.1	Introduction	77
5.2.2	Études préliminaires	78
5.3	L'hétéroépitaxie de Ge sur Si.	82
5.3.1	Introduction	82
5.3.2	Études préliminaires	84
5.4	Résultats	86
5.4.1	Epitaxie par phase solide	86
5.4.2	Hétéroépitaxie de Ge sur Si	91
6.	<i>Auto-organisation sur réseau méso-poreux.</i>	99
6.1	Introduction	99
6.2	Le Si poreux.	100
6.2.1	Introduction	100
6.2.2	Les expériences et résultats	101
6.3	Le TiO ₂	103
6.3.1	Introduction	103
6.3.2	Les expériences et résultats	106
7.	<i>Conclusion et perspectives</i>	115
8.	<i>Soutenance</i>	127
9.	<i>Communication Scientifique durant la thèse.</i>	174
9.1	Articles de Journaux	174
9.2	Conférences	175
9.2.1	Invité	175
9.2.2	Oral	176
9.2.3	Posters	177

TABLE DES FIGURES

1.1	Graphique montrant l'évolution du nombre de transistor dans une puce électronique (source Intel).	1
1.2	Graphique montrant comparant la consommation électrique en Watt, d'un processeur cadencé à 2,5 GhZ sur les 12 dernières années en fonction du nombre de coeur d'exécution (source Intel).	2
2.1	Schéma d'homoépitaxie, les deux matériaux sont identiques, il n'y aura donc pas de défauts cristallins à l'interface.	7
2.2	Schéma de la maille diamant du silicium dans la direction [100]. Cette maille comporte 4 monocouches (MC).	7
2.3	Image STM d'une surface de Si(111) reconstruite en 7x7 après un dépôt de Si.	8
2.4	Schéma de deux différents matériaux A et C, ayant tous deux des paramètres de mailles différents de celui du substrat B, sur lequel nous souhaitons les déposer.	9
2.5	Schéma de trois cas différents d'hétéroépitaxie. Dans le cas A, le film se déforme afin d'épouser le paramètre de maille de notre substrat. Dans le cas B, l'écart entre les deux réseaux cristallins est trop important, il y a donc rupture de cohérence des réseaux cristallins. Dans le cas C, on remarque qu'une liaison ne s'est pas effectuée, dans le but de minimiser l'énergie élastique, nous obtenons une dislocation à l'interface entre nos deux films.	9
2.6	Images AFM d'épitaxie de SiGe sur SiGe, on observe la création de pyramides et de dômes facettés sur notre surface(A). Ainsi qu'une image à plus fort grossissement d'un dôme facetté(B).	10
2.7	Schéma en vue de couche d'une couche relaxée de SiGe sur un substrat de Si.	11
2.8	Schéma du mode de croissance Volmer-Weber, les atomes se regroupent entre eux au fur et à mesure que le dépôt s'effectue pour former des îlots sur la surface.	12

2.9	Schéma du mode de croissance Stranski-Krastanov, les atomes forment d'abord quelques monocouches bidimensionnelles mais par la suite, la contrainte devenant trop importante, la suite de la croissance se fait par formation d'îlots à la surface.	13
2.10	Mode de croissance Frank-van der Merwe, les atomes forment des monocouches bidimensionnelles. Il est quand même nécessaire d'apporter une certaine quantité d'énergie, en chauffant l'échantillon, pour que les atomes puissent diffuser à la surface pour former ces couches. . . .	13
2.11	Schéma d'un dépôt basse température sur une couche de silicium (après dépôt), par MBE. Dans ce cas là, il s'agit d'un dépôt amorphe, la matière se dépose, mais n'a pas assez d'énergie pour se déplacer. On obtient donc un couche amorphe et légèrement rugueuse, mais homogène.	14
2.12	Schéma d'un dépôt à température intermédiaire sur une couche de silicium (après dépôt), par MBE. La matière se dépose, et crée des germes cristallins sur les marches qui vont s'agrandir jusqu'à recouvrir totalement les marches. On obtient donc une couche cristalline.	15
2.13	Schéma d'un dépôt à haute température sur une couche de silicium (après dépôt), par MBE. La matière arrive sur la surface et reçoit assez d'énergie liée au chauffage de l'échantillon pour atteindre un bord de marche. On obtient donc une croissance dite "d'avancée de marche".	15
2.14	Schéma d'un tirage de lingot de silicium monocristallin. Les 3 principales étapes sont : la fonte du silicium solide (1500°C), l'insertion d'un germe monocristallin de silicium, le tirage du lingot.	16
2.15	Schéma d'un dépôt par "dip-coating".	17
2.16	Schéma d'une chambre CVD. Cette chambre hermétique, permet de déposer de la matière sur plusieurs wafers en même temps. La quantité de gaz injectée est contrôlée par une combinaison entre la pression interne de la chambre, la température et les rapports entre les flux gazeux. Comme il s'agit de vapeur, il est nécessaire d'avoir les substrats à une certaine température pour que la matière se dépose dessus. . .	18
2.17	Schéma du processus de croissance par CVD. Le silane (SiH_4) est injecté dans l'enceinte et propulsé par un gaz neutre tel que l'argon (Ar) ou l'hydrogène (H_2). Le wafer de silicium est chauffé à 600°C. Cette température est nécessaire pour que la décomposition du SiH_4 en Si et 2H_2 s'effectue. Ensuite l'argon et l'hydrogène sont évacués. . .	19
2.18	Schéma du processus de croissance par PECVD. Les gaz sont mélangés et chauffés avant d'être injectés dans la chambre de croissance. . .	19

2.19	Photo de la chambre de croissance EJM en salle blanche. De gauche à droite nous pouvons observer les arrivées d'azote liquide pour le piège cryogénique, les sources d'évaporation, l'écran de contrôle du RHEED(Annexe RHEED), le manipulateur du porte-échantillon, les différents sas de transfère.	21
2.20	Schéma de la chambre de croissance d'épitaxie par jet moléculaire. . .	22
3.1	Schémas des différentes étapes dans la photolithographie, dépôt de résine, insolation de la résine, dépôt/gravure, retrait de la résine. Dans un procédé complet de fabrication d'un composant électronique, il peut y avoir plus de 150 étapes de lithographie.	26
3.2	Schéma de Nano impression par gravure.	28
3.3	Schéma de Nano impression par dépôt.	29
3.4	Schéma de lithographie AFM.	33
3.5	FIB Dual-Beam, Orsay Physics / Tescan.	34
3.6	Schéma interne d'une colonne FIB.	35
3.7	Schéma de la réduction du courant puis de la sélection des ions dans une colonne FIB, en partant de la source ionique et en allant jusqu'au faisceau final sélectionné pour la gravure.	37
3.8	Image AFM, d'un motif gravé au FIB avec les ions Si^{2+} , on observe la présence de trois trous qui sont représentatifs des trois isotopes. par ailleurs, on observe aussi, la présence d'un astigmatisme du faisceau qui démontre un problème d'alignement des différents diaphragmes au sein de la colonne FIB. Cette "erreur" de manipulation a permis d'observer la présence des trois isotopes.	38
3.9	Image MEB d'une matrice de trous effectuée avec des ions Ga^+ sur du Si cristallin. (Observation effectué au CP2M)	38
3.10	Image MEB d'une matrice de piliers gravés avec des ions Ga^+ sur du Si cristallin. (Observation effectué au CP2M)	39
3.11	Masque en noir et blanc, destiné à la lithographie par FIB, le logiciel permet par ailleurs d'importer des images pour une gravure.	39
3.12	Gravure FIB utilisant des ions Au^{2+} de SpaceInvader, personnages d'un jeu vidéo.	40
3.13	Les principales méthodes de lithographie en fonction de la résolution et de la vitesse d'écriture.	41
4.1	Schéma de la cristallisation d'une couche épitaxiée sur un oxyde SiO_2 . En fonction de l'épaisseur, la couche cristallise ou démouille.	43

4.2	Évolution : du mouillage au démouillage d'un solide (ou d'un liquide) sur un solide. De gauche à droite nous évoluons entre un matériau 100% mouillant à un matériau 100% démouillant.	45
4.3	Les différents modes de transport de la matière. a : diffusion de surface, b : diffusion en volume, c : évaporation, redéposition, d : diffusion dans le volume.	46
4.4	Les cinq étapes de démouillage : I. : Début de contraction du film, II. : Début de formation du bourrelet, III. : Taille latérale critique atteinte, séparation en "doigts", IV. : Augmentation longitudinale de la taille des "doigts" jusqu'à atteindre la taille critique, V. : Taille critique des "doigts" atteinte, séparation en gouttes.	48
4.5	"Étoiles" de démouillage, observées en microscopie électronique à balayage (MEB), obtenues après un recuit à 850°C pendant 30 minutes. Expérience de D. Danielson.	49
4.6	Tableau comparatif des résultats obtenus de démouillage de SOI, expérimental - modélisation. [1]	49
4.7	Image MET : Échantillons de test pour le démouillage. a) Échantillon avec couche amorphe de Si ou de Ge sur SiO ₂ 150 nm, effectué par EJM. b) Échantillon avec une couche de Si cristallin (100) (SOI) sur SiO ₂ de 150 nm, effectué par Smart-Cut	50
4.8	Schéma du protocole de fabrication d'une plaquette de SOI par procédé Smart-Cut TM	51
4.9	Fronts de démouillage, d'une couche de 10 nm de Si (100) sur SiO ₂ , dans les directions (100) et (110). a) Expérience de [ref Danielson], b) Expérience de [ref Amiard]	53
4.10	Profil AFM de fronts de démouillage, d'une couche de 10 nm de Si (100) sur SiO ₂ , dans les directions (100) et (110).	53
4.11	Profil AFM d'un front de démouillage sur une grande distance, pour caractériser le bourrelet de démouillage.	54
4.12	Images MEB : Démouillage de Si cristallin à partir d'une impureté sur la surface de l'échantillon.	54
4.13	Image MEB : Démouillage de Si cristallin à 900°C pendant 30 minutes. 55	
4.14	Images MEB : Les trois grandes étapes du démouillage de wafer de SOI cristallin.	56
4.15	Observation TEM en vue transverse d'un échantillon de Ge amorphe sur SiO ₂ avant démouillage.	57
4.16	Image de diffraction RHEED d'une couche de Ge sur SiO ₂ , (a) avant recuit (amorphe), (b) après recuit (cristalline).	58

4.17 Image AFM d'une couche de 2 nm de Ge démouillée et cristallisée à 750°C pendant 30 minutes.	58
4.18 Image TEM en couche transversale d'échantillons de nano-gouttes de Ge après démouillage d'une couche amorphe de : 2 nm, 3 nm, 10nm. .	59
4.19 Procédé expérimental utilisé par A. Karmous durant ses travaux de thèse.	60
4.20 Image AFM des motifs FIB gravés sur SiO ₂ , a) avant le dépôt de Ge, b) hors de la zone gravée après le démouillage, c) sur la zone gravée après le démouillage.	60
4.21 Diminution du diamètre des trous d'un facteur trois et augmentation de la densité par 25.	61
4.22 Image AFM d'une surface gravée par FIB après un dépôt de 1 nm de Ge amorphe par MBE, recuit à 750°C (profondeur 25 nm, périodicité 100 nm).	62
4.23 Image AFM d'une surface gravée par FIB après un dépôt de 1 nm de Ge amorphe par MBE, recuit à 750°C (profondeur 30 nm, périodicité 100 nm).	62
4.24 Image AFM d'une surface gravée par FIB après un dépôt de 7 nm de Ge amorphe par MBE, recuit à 750°C (profondeur 20 nm, périodicité 100 nm).	63
4.25 Diagramme de phase montrant la relation entre la température de croissance du (GaMn)As et l'incorporation de Mn.	66
4.26 Cellule d'injection de spin fabriquée par épitaxie par jet moléculaire à base de GaAs.	66
4.27 Schéma des échantillons avant élaboration.	68
4.28 Image MET en vue de coupe des échantillons réalisés avant implantation ionique. La différence de contraste de la couche de SiO ₂ est liée à une différence de densité de l'oxyde.	68
4.29 Image MET et analyse STEM de l'échantillon après implantation de Mn. Nous pouvons constater que nous retrouvons bien les différentes couches de l'échantillon. Nous observons aussi qu'il est possible de différencier les densités des oxydes, comme nous le voyons sur la coupe TEM.	69
4.30 Caractérisation AFM de la surface de l'échantillon. La coalescence "virtuelle" des gouttes est liée à un effet de pointe de l'AFM.	70
4.31 Caractérisation MET en vue transverse de l'échantillon après implantation et démouillage. Les dégâts dans le substrat sont liés à l'implantation ionique. Ils ont été créés par le recuit de demouillage. On observe aussi la présence de dislocations.	71

4.32	Caractérisation MET en vue transverse des échantillons, avec analyse STEM pour la caractérisation chimique de l'échantillon. Certains artefacts apparaissent sur les images, comme pour l'oxygène et le silicium, ils sont dus au maillage du scan qui n'était pas assez serré. . . .	72
4.33	Superposition des cartographies élémentaires sur l'image MET. Il y a bien corrélation entre les éléments chimiques et l'image de l'échantillon.	72
4.34	Schéma et image TEM, d'une structure étudiée par SQUID. Gouttes de Ge implantées Mn.	73
4.35	Mesure ZFC-FC	74
5.1	Image TEM en vue de coupe, d'un échantillon de Si amorphe déposé par LPCVD.	79
5.2	Image TEM en vue de coupe, des "dents de scie" qui apparaissent lors d'un dépôt de Si amorphe par LPCVD en utilisant du tri-silane. .	80
5.3	Graphique représentant l'évolution de l'épaisseur de cristallisation de la couche de Si amorphe en fonction du temps à 500°C.	80
5.4	Image TEM en vue transverse de la couche de Si entièrement cristallisée après un recuit à 500°C pendant 10 minutes. Le cliché SAED met en évidence un seul réseau cristallin, représentatif d'une couche monocristalline, épitaxiée sur le substrat de Si et qui ne comporte aucun défaut ou aucune désorientation.	81
5.5	Analyse SIMS, de la concentration en (B) dans la couche cristallisée. Le plateau correspond à une concentration de 1×10^{21} atomes.cm ⁻³ ce qui est égal à la concentration de Bore initialement déposée. Il n'y a pas eu de diffusion visible du (B) vers le substrat de Si, ni de ségrégation en surface.	82
5.6	Images AFM des îlots de Ge auto-organisées sur les motifs FIB après un dépôt d'une épaisseur de 14 Å effectué : (A) à 700°C ; (B) à 550°C .	84
5.7	Schéma d'un trou FIB. On observe qu'en bord de trou, qu'il n'y a que 2 atomes voisins pour l'ad-atome A déposé, alors que dans le trou on peut en compter 3, pour l'ad-atome B.	85
5.8	Schéma d'un empilement de couches de Ge-Si sur substrat Si formant un super-réseau.	87
5.9	Image MET de la structure multicouche après cristallisation par SPE. On remarque d'une part l'état mono-cristallin des dépôts, qui est confirmé par le cliché de diffraction et d'autre part l'absence de défauts étendus dans les couches.	87

5.10	Schéma d'un super-réseau de Ge/Si, déposé sur SiO ₂ . Le but de cette structure est de réaliser des empilements de nanocristaux de Ge encapsulés dans du Si amorphe.	88
5.11	Image MET en vue transverse du super-réseau de Ge/Si. Toutes les couches sont restées amorphes après le recuit.	89
5.12	Image MET en vue transverse de l'empilement des couches Ge/Si sur le substrat de SOI. L'image de droite est une image à haute résolution qui met en évidence la cristallinité de la première couche de Ge et la structure amorphe du reste de l'empilement.	90
5.13	Image MET en coupe transverse d'un multicouches Ge/Si, après un recuit à 400°C pendant 17 h.	90
5.14	Vue en coupe par MET de colonnes de Si polycristallines ayant germé sur les nanocristaux de Ge sur SiO ₂	91
5.15	Vue à plus grand grossissement des colonnes de Si poly-cristallin(encadrer en vert) ayant pour base une nano-goutte de Ge.	92
5.16	Images AFM, des "Grand motifs" gravés par FIB en utilisant des ions Au ²⁺ : (A) avant recuit et (B) après recuit à 810°C pendant une heure	93
5.17	Images AFM, des "Petit motifs" (A) avant recuit, les dimensions des motifs ne sont pas mesurables ; (B) après recuit à 810°C, le lissage de la matière redéposée autour des trous permet une meilleure observation de la morphologie des gravures.	94
5.18	Image AFM, d'une zone après balayage du faisceau ionique Au ²⁺ (image FIB) et après recuit à 810°C pendant une heure. Ces étapes ont produit l'agglomération des atomes de Au pour former des gouttes d'alliage AuSi.	95
5.19	Image MEB, d'un échantillon de Si (100) gravé par FIB utilisant des ions Au ²⁺ , après la croissance des nano-fils de Ge par EJM à 550°C. On observe la croissance de nano-fils planaire sur la surface gravée alors que sur les zones non gravées la croissance d'îlots peut être observée.	96
5.20	Image MEB à plus fort grossissement du bord du motif. On peut observer sur le côté gauche, une zone non gravée, avec la croissance d'îlots de Ge en forme de dômes. Sur la zone nanostructurée par FIB, on peut voir la croissance d'un fil, ayant germé à partir d'un motif FIB.	96
5.21	Schéma de nano-fils coeur-coquille. La coquille est en Ge tandis que le coeur est en Si.	97
6.1	Schéma caractérisant les trois grandes parties d'un matériau poreux. .	100
6.2	Schéma d'une cellule d'anodisation communément utilisée de nos jours.	101

6.3	Image MET en vue transverse de l'échantillon de Si poreux de 270 nm d'épaisseur.	102
6.4	Image TEM en vue transverse de l'échantillon de Si poreux après dépôt de 40nm Ge amorphe et après recuit. Les couleurs représentent les différents éléments présents dans l'échantillon et analysés par EDX : le rouge représente le Ge, et le jaune le Si.	103
6.5	Spectre de PL présentant un pic dans l'intensité du signal de PL obtenu sur le Si poreux. On peut remarquer que la présence de la couche de Ge déposée augmente l'intensité du signal de PL.	104
6.6	Schéma de l'augmentation de l'aire d'une surface par l'introduction d'un pores.	105
6.7	Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques des deux principales phases du TiO_2 [2].	105
6.8	Image AFM des différentes membranes de TiO_2 utilisées.	107
6.9	Stabilité des membranes de TiO_2 avec la température. Au delà de 750°C , la structure est altérée.	108
6.10	Image AFM des NCs de Ge obtenus par démouillage à 450°C pendant 20 min d'un dépôt de 6 nm de Ge amorphe sur TiO_2	109
6.11	Caractéristique des couches de Ge déposées sur le TiO_2 . (P : petits pores, M : pores moyens, L : pores larges)	109
6.12	Spectres de PL obtenues à 5K avec un laser de 20 mW à une longueur d'onde de 458 nm.	110
6.13	Images AFM des NCs obtenus par démouillage d'une couche de 6nm de Ge amorphe.	110
6.14	Comparaison de la taille moyenne et de la densité des nano-gouttes de Ge sur TiO_2 , (a) mesurées par AFM et (b) calculée par le modèle des liaisons fortes à partir des mesures de l'énergie de la bande interdite par PL.	112
6.15	Image AFM d'une surface de Si, après le transfert par RIE, des motifs de pore de TiO_2	113

1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

Actuellement, 85% des composants pour la micro-électronique sont réalisés sur des substrats de silicium (Si). Avec une demande de produits électroniques (ordinateurs, téléphones portables ...) en constante augmentation, la course aux performances est lancée depuis des années.

Les acteurs de la micro-électronique sont contraints d'évoluer sans cesse pour proposer des composants (logiques ou mémoires) de plus en plus performants. En effet, les évolutions technologiques ont permis de diminuer la taille des composants (Fig.1.1), ce qui a eu pour conséquence une augmentation de la puissance de calcul ou de stockage, une bien meilleure intégration, une capacité de stockage accrue, tout cela bien sûr avec une baisse importante de la consommation énergétique, des matériaux utilisés et donc du prix de fabrication. Par exemple, la fréquence des processeurs ainsi que le nombre de coeurs d'exécutions est en constante augmentation, alors que leurs consommations électriques restent la même (Fig.1.2).

Ils redoublent donc d'imagination avec des structures innovantes composées de matériaux plus exotiques.

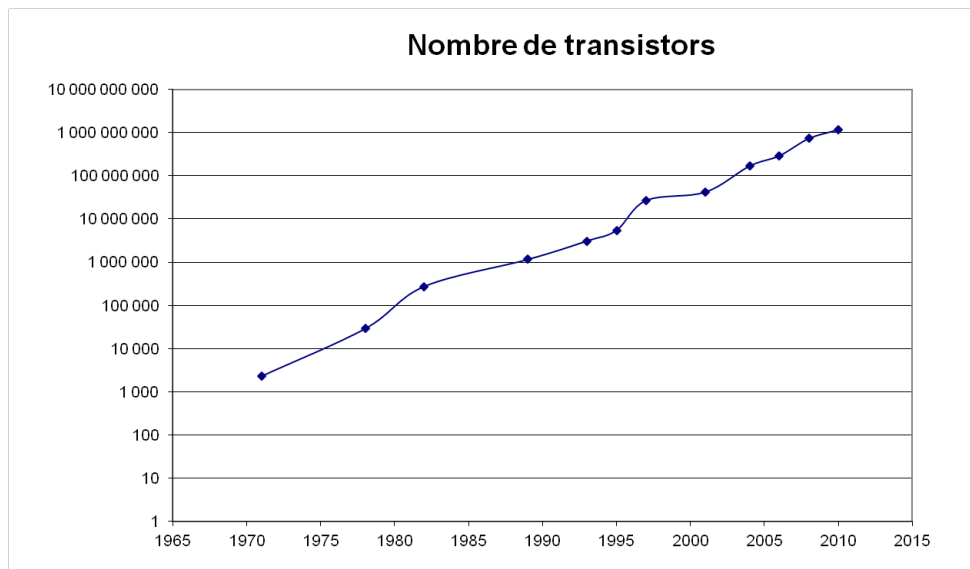


Fig. 1.1: Graphique montrant l'évolution du nombre de transistor dans une puce électronique (source Intel).

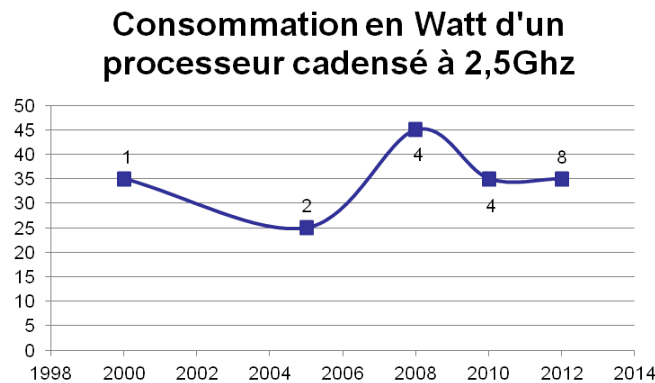


Fig. 1.2: Graphique montrant comparant la consommation électrique en Watt, d'un processeur cadencé à 2,5 GhZ sur les 12 dernières années en fonction du nombre de coeur d'exécution (source Intel).

L'électronique sur silicium massif commence à atteindre ses propres limites physiques, la diminution de la taille des composants a entraîné une augmentation des "défaillances" des puces. Les oxydes de silicium (SiO_2) qui étaient très performants lorsqu'ils avaient une épaisseur supérieure à une dizaine de nanomètre, se sont retrouvés de très piètres qualités lorsqu'ils étaient épais de quelques nanomètres.

Des évolutions ont commencé à être opérées, premièrement avec l'apparition d'oxyde métallique pour remplacer le SiO_2 , puis par l'intégration des puces sur du silicium sur isolant (Silicium On Insulator - SOI), pour éviter toutes type de fuite ou encore ceux à base de silicium-germanium (Si-Ge).

En effet, depuis quelques années, certaines puces ne sont plus toutes réalisées sur des gallettes de silicium massif, mais sur des substrats de SOI. Ce qui est déjà le cas pour 11% des circuits intégrés logiques fabriqués dans le monde (Toshiba, Advance Micro System - AMD). Face aux défis de la miniaturisation des composants et aux besoins croissants en applications faible puissance / basse consommation liés à l'essor de l'électronique portable, ce matériau phare de la micro-électronique s'est révélé une alternative incontournable des technologies Metal Oxide Semiconductor (MOS) standards.

Cette miniaturisation constante des composants, pour des raison de coût et d'augmentation des capacités des puces électroniques, oblige les chercheurs et industriels à développer des outils permettant de contrôler le positionnement des atomes/groupes d'atomes sur les surfaces. En cela, trois approches sont étudiées :

1. L'approche ascendante (Bottom-Up).
2. L'approche descendante (Top-Down).
3. Une approche hybride.

L'approche ascendante utilise les propriétés intrinsèques des matériaux (énergie de surfaces, oscillation de surface ..) pour organiser la matière. Différentes méthodes de dépôt de matière sont disponibles. Dans notre cas, nous utilisons une chambre d'Épitaxie par Jet Moléculaire (EJM).

L'approche descendante nécessite l'utilisation d'équipements spécifiques tel qu'un Faisceau d'Ions Focalisé (Focus Ion Beam - FIB), en effet, grâce à cet équipement, il nous est possible de graver des structures complexes et organisées.

L'approche hybride quant à elle, utilise le FIB pour créer des sites préférentiels lors de la croissance par EJM.

De plus, l'utilisation de matériaux plus exotiques, tels que les éléments magnétiques comme le manganèse (Mn) ou encore les éléments organiques apparaissent comme une nécessité à l'évolution de l'électronique telle que nous la connaissons actuellement. La micro-électronique actuelle, que ce soit pour la logique (calcul) ou pour le stockage d'information (disque dur) attend ses limites.

Il ne sera pas possible d'aller en dessous de l'échelle atomique, donc il sera nécessaire de modifier l'électronique tel que nous la connaissons maintenant. On ajoute donc des nouvelles logiques autres que le 1 et le 0, on obtient donc une logique électronique qui permet d'avoir plus d'états (0, 1 ou autre) pour les opérations logiques. Il deviendra donc possible, avec la même densité de transistors, d'augmenter la puissance de calcul.

L'augmentation de la densité de stockage d'informations sur une surface de silicium impose de repenser en partie la structure même des transistors. En effet, lors de la diminution des tailles des grilles flottantes dans les mémoires non-volatiles, ainsi qu'avec la diminution de l'épaisseur d'oxyde, il s'avère que les fuites de courant augmentent rapidement, ce qui affecte la rétention de l'information stockée.

Le démouillage peut être utilisé pour fabriquer des nano-gouttes de silicium ou germanium sur une couche d'oxyde. Ces nano-gouttes peuvent être ensuite utilisées dans le cas de ces mémoires, comme grille flottante.

L'avantage majeur des mémoires à nano-gouttes est démontré par le fait qu'en cas de défauts dans l'oxyde, il n'y aura que très peu de fuites de courant. Car dans ce cas, seules les gouttes très proches du défaut peuvent perdre leur charge, alors que dans le cas d'une grille flottante continue, le moindre défaut dans l'oxyde viderait entièrement ces dernières.

Lors de l'utilisation du démouillage pour la création de nano-gouttes, la notion de répartition aléatoire de ces objets reste un problème à résoudre. En effet, cette répartition aléatoire permet à certaines gouttes de se toucher, et donc dans ce cas, il y a un lien électrique entre ces dernières, ce qui annule les effets bénéfiques d'avoir

des nano-objets séparés les uns des autres.

C'est en cela que l'utilisation d'une colonne d'ions focalisées (FIB), s'est avéré être indispensable [3]. En effet, des études sur le démouillage ont montré que la présence de défauts sur les surfaces d'oxyde de silicium permettait une auto-organisation des nano-cristaux de silicium ou de germanium, en lieu et place de ces défauts ou directement à leurs périphéries (suivant les conditions expérimentales) [3] [4]. C'est pour cela que la colonne FIB fut étudiée. Le FIB est le plus communément utilisé pour l'usinage d'échantillons pour la Microscopie Électronique par Transmission (TEM). Dans notre cas nous l'avons utilisé comme un outil pour induire des défauts nanométriques contrôlés sur les surfaces de travail, telle que l'oxyde de silicium (SiO_2).

Cependant, comme toutes techniques expérimentales utilisant des appareils dédiés à la recherche, il est difficile d'adapter ces techniques directement à l'industrie pour des grandes surfaces (> 6 pouces). Ces outils permettent d'élaborer des surfaces utilisables pour effectuer des études systématiques, afin de trouver les meilleures conditions expérimentales.

Par la suite, il s'avéra donc nécessaire de développer des outils permettant la structuration de grandes surfaces.

C'est en cela que la fin du manuscrit sera consacré à l'étude de matériaux permettant la structurations de grandes surfaces.

Ce manuscrit essaiera de vous montrer quelques avancées dans les différents domaines de recherches regroupant comme thème principal l'auto-organisation de semi-conducteurs. Ce document s'articulera en différents chapitres, chacun abordant un thème bien précis, tel que le démouillage de couche ultra-mince de silicium / germanium sur SiO_2 et son application, l'implantation d'ions Mn dans une couche ultra-fine de germanium, l'utilisation de colonne FIB pour la structuration de substrat et l'utilisation de membrane de TiO_2 comme motif à grande échelle pour l'auto-organisation de nano-objets. Un chapitre sera dédié au fonctionnement des équipements expérimentaux qui ont été mis à ma disposition durant toute cette thèse sans lesquels il m'aurait été impossible de réaliser cette thèse. Et bien sûr les conclusions générales ainsi que les perspectives seront données à la fin de cette thèse.

2. CROISSANCE CRISTALLINE ET DIFFUSION.

2.1 *L'épitaxie : Généralités*

L'épitaxie est un mode de croissance de couche orientée (si le substrat est cristallin), sinon la croissance est dite polycristalline ou amorphe. Il existe deux types d'épitaxie :

1. L'Homo-épitaxie : croissance d'une couche sur un substrat de même nature.
2. L'Hétéro-épitaxie : croissance d'une couche sur un substrat de nature différente.

Afin de réaliser cette croissance, il existe trois techniques différentes :

1. L'épitaxie en phase liquide (LPE).
2. Dépôt chimique en phase liquide (CLD).
3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
4. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM).

Dans la dernière partie de ce chapitre nous expliquerons les spécificités de l'épitaxie par jet moléculaire, technique utilisée pendant cette thèse.

2.1.1 *Croissance cristalline : L'homoépitaxie*

L'homo-épitaxie est la croissance d'un film cristallin sur un substrat ou un film du même matériau (Fig.2.1). Cette technique permet la plupart du temps de déposer une couche active sur le substrat. C'est à dire, avec des taux de dopages bien particuliers ou au contraire des couches totalement vierges de toute pollution.

Dans notre cas, nous travaillons majoritairement sur du silicium, dont la structure cristalline est une structure diamant (Fig.2.2).

L'homoépitaxie permet de faire des croissances basse température (inférieur à 500°C), sur différents types de substrat. Dans notre cas, il s'agit d'homoépitaxie sur du Si(100) et du Si(111). Comme nous pouvons le voir sur l'image de microscopie par effet tunnel (STM) [5] [6] figure 2.3, d'une surface de silicium (111) après dépôt de silicium, notre surface est parfaitement cristalline.

Sur cette image, nous pouvons voir l'organisation hexagonale du silicium sur la surface. Cette image a été effectuée au Forschungszentrum Jülich en Allemagne. Les

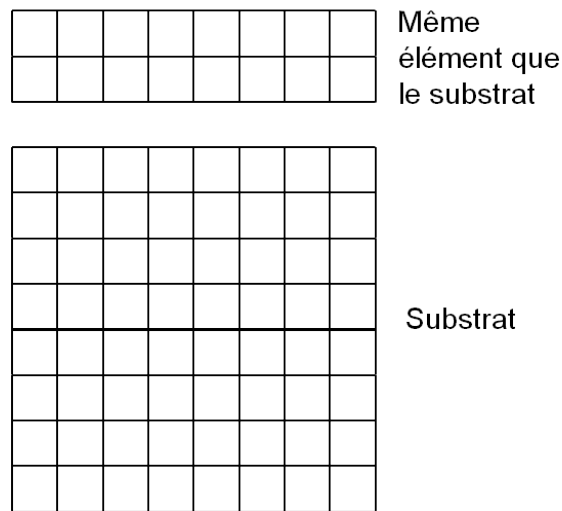


Fig. 2.1: Schéma d'homoépitaxie, les deux matériaux sont identiques, il n'y aura donc pas de défauts cristallins à l'interface.

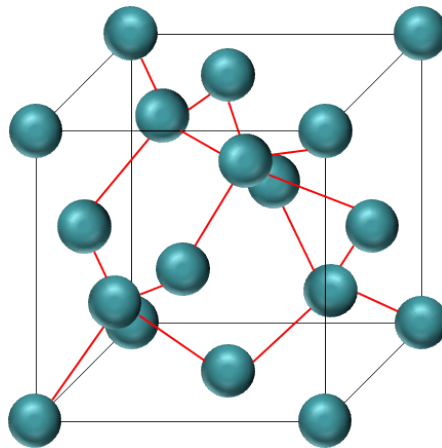


Fig. 2.2: Schéma de la maille diamant du silicium dans la direction $[100]$. Cette maille comporte 4 monocouches (MC).

quelques défauts que nous pouvons constater sont pour la plus part des lacunes, c'est à dire un manque d'atome. Ces défauts peuvent être corrigés avec des recuits à haute température (800°C - 900°C). Nous pouvons aussi effectuer une croissance de silicium sur notre surface.

Quand un atome est émis de le vide et qu'il se déplace vers une surface, il peut se produire deux phénomènes. Le premier est un choc élastique, c'est à dire que l'atome rentre en collision avec la surface et repars. Le deuxième est la captation, l'atome reste sur la surface, il est donc adsorbé, on parle donc d'ad-atome. Dans le cas d'un flux continu d'atome, on imagine aisément, qu'une partie de ces atomes sera réfléchis et qu'une partie sera adsorbée. Dans ce cas, on parle de coefficient de

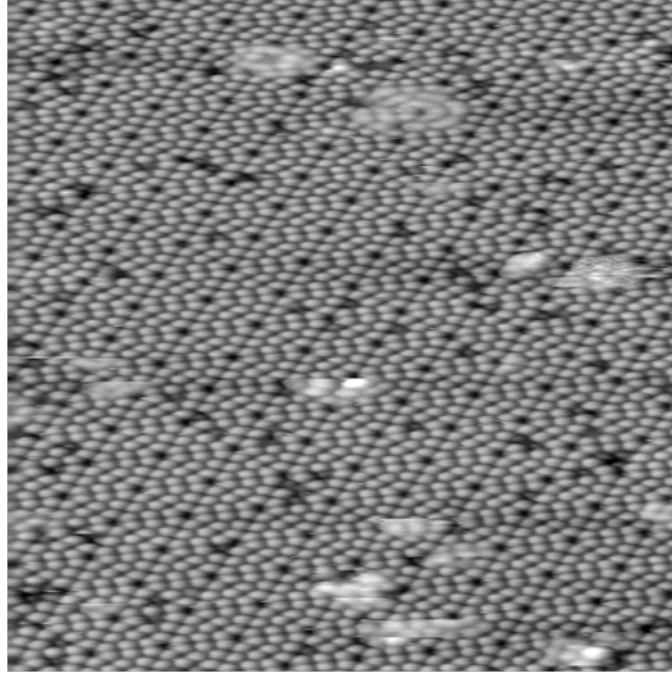


Fig. 2.3: Image STM d'une surface de Si(111) reconstruite en 7x7 après un dépôt de Si.

collage. Ce coefficient est alors défini comme le rapport entre le flux d'atome adsorbé divisé par le flux d'atome incident [7]. Dans le cas d'une croissance de Si sur un substrat de Si, si la température de dépôt est inférieure à 950°C , le taux de collage est très proche de 1.

En revanche, si on ne dépose pas le même matériau sur la surface, il s'agit d'une hétéroépitaxie.

2.1.2 Croissance cristalline : L'hétéroépitaxie

L'hétéroépitaxie est le dépôt d'un matériau A sur un matériau B, n'ayant pas le même paramètre de maille (Fig.2.4). Dans ce cas là, les contraintes élastiques deviennent importantes.

Il est pourtant possible de déposer des matériaux ayant des paramètres cristallins différents. La figure 2.5 permet de représenter de façon schématique le problème de l'hétéroépitaxie. Dans le cas A, le film se déforme afin d'épouser le paramètre de maille de notre substrat. Dans le cas B, l'écart entre les deux réseaux cristallins est trop important, il peut s'avérer énergétiquement favorable de rompre la continuité des réseaux cristallins. Dans le cas C, on remarque qu'une liaison ne s'est pas effectuée, dans le but de relâcher les contraintes élastiques, quitte à créer des liaisons pendantes dans le matériau. Nous obtenons une dislocation à l'interface entre les deux films.

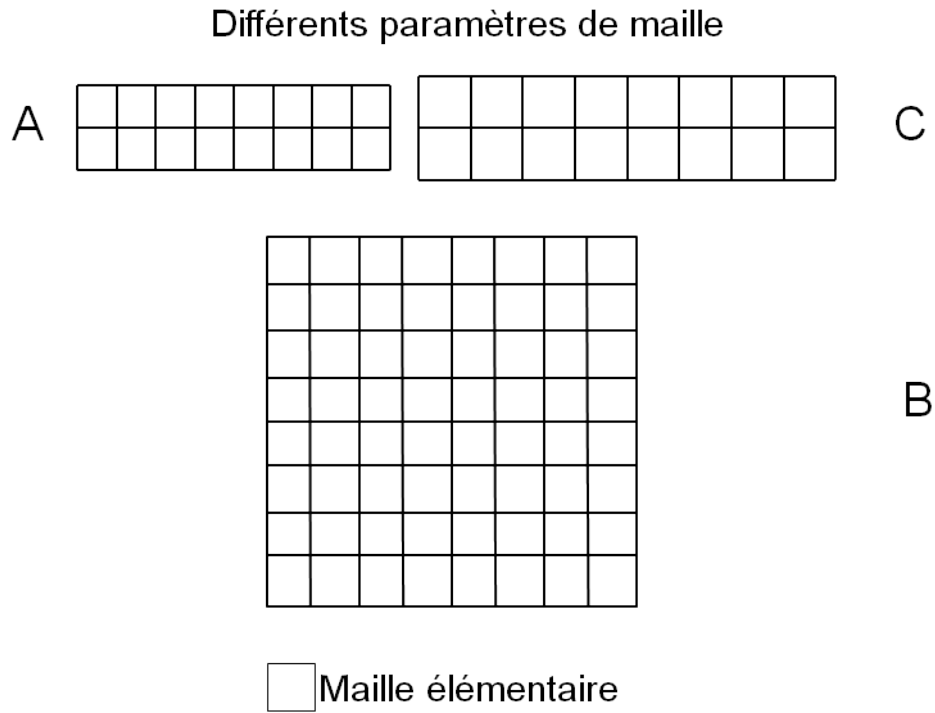


Fig. 2.4: Schéma de deux différents matériaux A et C, ayant tous deux des paramètres de mailles différents de celui du substrat B, sur lequel nous souhaitons les déposer.

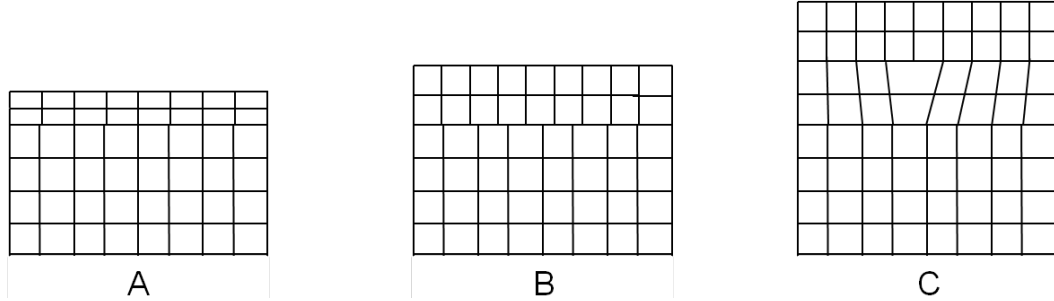


Fig. 2.5: Schéma de trois cas différents d'hétéroépitaxie. Dans le cas A, le film se déforme afin d'épouser le paramètre de maille de notre substrat. Dans le cas B, l'écart entre les deux réseaux cristallins est trop important, il y a donc rupture de cohérence des réseaux cristallins. Dans le cas C, on remarque qu'une liaison ne s'est pas effectuée, dans le but de minimiser l'énergie élastique, nous obtenons une dislocation à l'interface entre nos deux films.

L'étude de l'évolution de la morphologie des instabilités liées à l'hétéroépitaxie est un sujet important. D'un côté, pour les industriels il est crucial de minimiser les instabilités dans le but de maintenir une croissance bidimensionnelle. D'un autre côté, l'utilisation de ces instabilités de surface permette la fabrication de dispositifs quantiques, comme les nano-boîtes, auto-organisées lors de la croissance. Afin de comprendre et d'étudier les instabilités morphologiques produites par les contraintes,

il est nécessaire d'avoir des notions de chimie, physique et science des matériaux. Malgré un nombre important de publications sur ce domaine, il reste encore un certain nombre d'années pour obtenir une compréhension totale de ces régimes de croissance sous contraintes. Depuis le milieu des années 90 Jerry Tersoff s'est intéressé à l'équilibre des îlots de Ge et de Si/Ge sur Si (Fig.2.6) [8] [9]. Par la suite des travaux expérimentaux ont été menés pour observer directement l'évolution de multicouches de SiGe/Ge sur Si(100) [10].

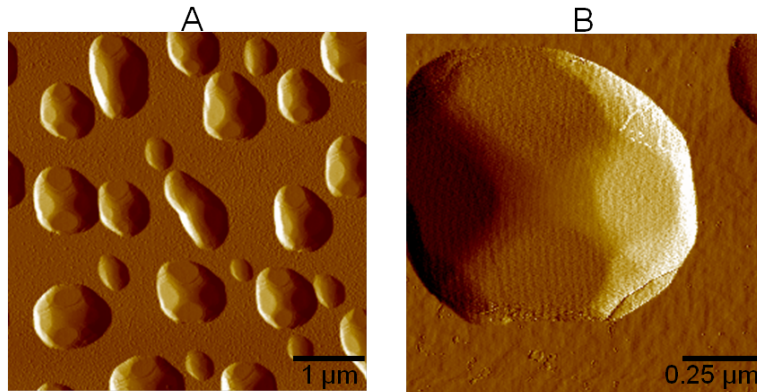


Fig. 2.6: Images AFM d'épitaxie de SiGe sur SiGe, on observe la création de pyramides et de dômes facettés sur notre surface(A). Ainsi qu'une image à plus fort grossissement d'un dôme facetté(B).

2.1.3 Les couches relaxés

Dans certain cas, il est nécessaire d'obtenir des substrats avec un certain pourcentage de germanium. Étant donné le coût important du germanium, il n'existe pas de substrat de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (x étant la concentration de Ge désirée). Afin d'obtenir un substrat ayant une concentration donnée, une technique de croissance appelé graduel de concentration est utilisée. Cette technique consiste à partir d'un substrat de Si, et de déposer une couche de SiGe avec un graduel de concentration (Fig.2.7).

Cette couche doit posséder le moins de défauts possible. C'est pour cela que le graduel de concentration doit être très faible. C'est à dire que l'augmentation de la quantité de germanium doit être faible. Dans la plus part de cas, les pseudo-substrats ont une épaisseur de plusieurs micro-mètres ($5\text{ }\mu\text{m}$ par exemple pour SiGe $x=0.2$).

La plus grande difficulté dans la croissance de ces couches, est de maintenir le nombre de dislocation faible.

Les quatre grands paramètres régissant la nucléation et la propagation de ces dislocations sont les suivants :

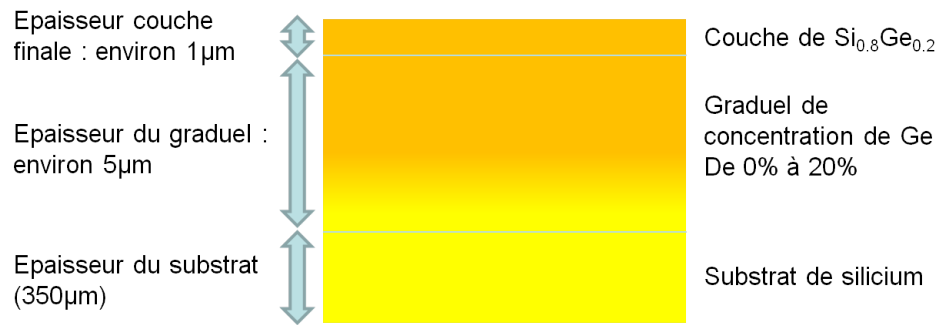


Fig. 2.7: Schéma en vue de couche d'une couche relaxée de SiGe sur un substrat de Si.

1. La contrainte dans le film (plus elle sera élevée et plus le nombre de dislocations sera important)
2. Le nombre de sites de germination [11]
3. L'énergie d'activation des sites de germination (plus cette énergie sera faible et plus les dislocations seront importantes [11])
4. La température, vecteur d'énergie, qui fournira de l'énergie aux dislocations pour se propager.

De plus l'état de surface aura un rôle important, en effet, plus la surface présentera de défauts et plus le nombre de sites de germination augmentera, il sera donc nécessaire d'avoir une surface la plus plane possible.

En plus de la nucléation des dislocations, il y a le glissement de ces dernières. Le glissement est régi par les paramètres suivants :

1. La température, plus la température sera élevée et plus la vitesse de glissement sera importante [12]
2. La contrainte interne, proportionnelle elle aussi à la vitesse de glissement [12]
3. L'interaction d'une dislocation avec d'autres dislocations qui peuvent s'annuler mutuellement est un des points fondamentaux utilisés pour l'élaboration des pseudo-substrats [13]
4. La rugosité de surface à grande longueur (plusieurs microns) perturbera le glissement [14]

2.2 La croissance

2.2.1 Les modes de croissance

Il existe trois principaux modes de croissance cristalline sur un substrat monocristallin [15].

Le mode Volmer-Weber, qui induit une croissance d'îlots sur une surface. La plupart du temps il s'agit d'une croissance hétérogène, c'est à dire que les atomes déposés sont différents des atomes du substrat. Dans le cas de cette croissance en trois dimensions (3D), les atomes déposés ont des liaisons chimiques entre eux beaucoup plus fortes que celles qu'ils peuvent avoir avec ceux du substrat. C'est par exemple le cas d'un dépôt de Ge sur du SiO_2 . C'est pour cela que les dépôts forment des îlots (Fig.2.8).

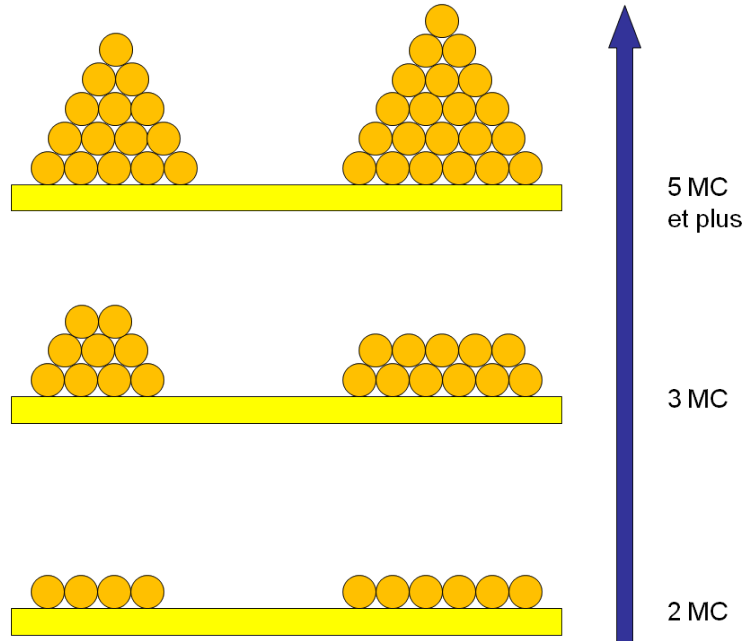


Fig. 2.8: Schéma du mode de croissance Volmer-Weber, les atomes se regroupent entre eux au fur et à mesure que le dépôt s'effectue pour former des îlots sur la surface.

Le second mode de croissance, appelé Stranski-Krastanov, est un mode de croissance en deux temps, il est aussi considéré comme un mode de croissance intermédiaire. Les premières monocouches sont bidimensionnelles, mais la croissance qui suit devient tridimensionnelle (Fig.2.9), à cause de la contrainte dans les premières couches.

C'est par exemple le cas de la croissance Ge sur Si qui est une hétéroépitaxie de deux éléments présentant des paramètres de maille proches (Si : 5,4309 Å, Ge : 5,6575 Å). Le troisième et dernier mode de croissance est une croissance couche par couche. On l'appelle croissance bi-dimensionnelle, ou Frank-van der Merwe. L'énergie minimale de la surface est atteinte lorsqu'une couche est entièrement complétée. Il est bien sûr nécessaire de fournir aux atomes assez d'énergie, en chauffant l'échantillon, pour qu'ils puissent se déplacer sur la surface et ainsi compléter chaque couche (voir "les modes de croissance"). Dans la majeure partie des cas, il s'agit d'homoépitaxie, comme le dépôt de Si sur Si (Fig.2.10).

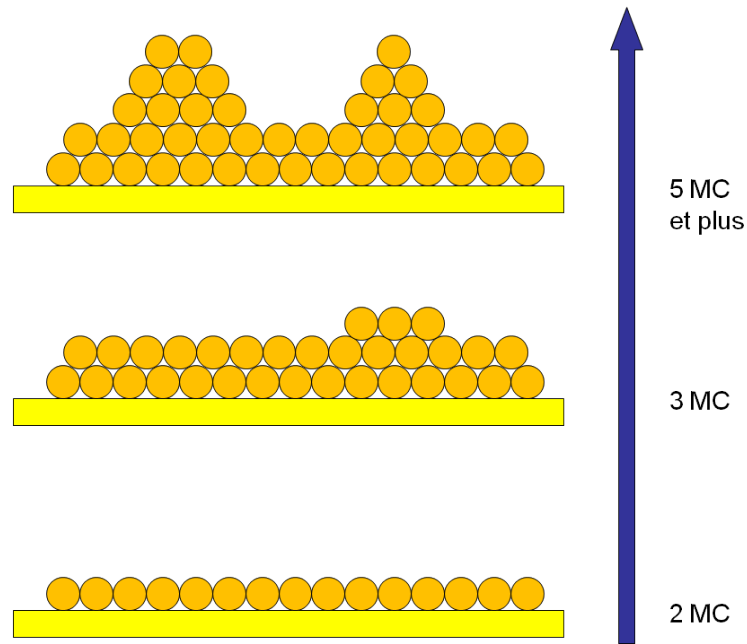


Fig. 2.9: Schéma du mode de croissance Stranski-Krastanov, les atomes forment d'abord quelques monocouches bidimensionnelles mais par la suite, la contrainte devenant trop importante, la suite de la croissance se fait par formation d'îlots à la surface.

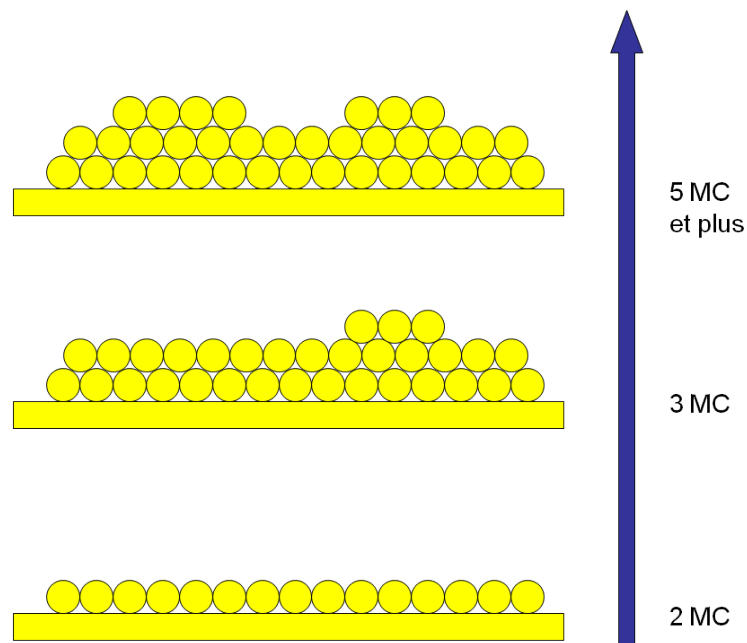


Fig. 2.10: Mode de croissance Frank-van der Merwe, les atomes forment des monocouches bidimensionnelles. Il est quand même nécessaire d'apporter une certaine quantité d'énergie, en chauffant l'échantillon, pour que les atomes puissent diffuser à la surface pour former ces couches.

2.2.2 Les régimes de croissance

Il existe trois régimes de croissance, dépendants de la température du substrat sur lequel on dépose les couches.

La croissance basse température, dite croissance rugueuse (formation d'îlots de une à plusieurs monocouches) qui se distingue par la formation d'îlots 3D sur la surface du substrat. Dans ce cas, en raison de la diffusion très limitée des atomes sur la surface, la germination de nouveaux îlots 2D ou 3D peut avoir lieu avant la complétion de la couche précédente. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.2.11, nous avons schématisé une couche de silicium avec quelques marches atomiques. Ces schémas montrent un dépôt par MBE, donc il s'agit d'ad-atomes déposés sur la surface. Dans ce cas là, il s'agit d'un dépôt amorphe, la matière se dépose, mais n'a pas assez d'énergie pour se déplacer. On obtient donc une couche amorphe et rugueuse.

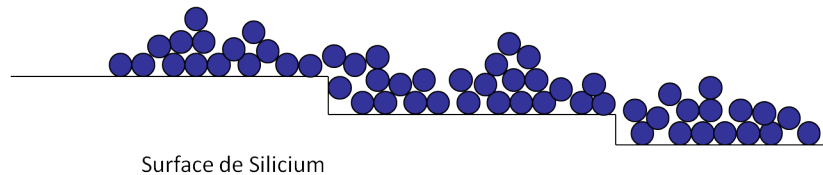


Fig. 2.11: Schéma d'un dépôt basse température sur une couche de silicium (après dépôt), par MBE. Dans ce cas là, il s'agit d'un dépôt amorphe, la matière se dépose, mais n'a pas assez d'énergie pour se déplacer. On obtient donc une couche amorphe et légèrement rugueuse, mais homogène.

La croissance à température intermédiaire, (environ 300°C pour du Si) dite croissance par germination 2D : elle se distingue par la germination d'îlots bidimensionnels qui vont croître latéralement jusqu'à la complétion totale de la couche avant que la croissance d'une nouvelle couche ne débute. Ce régime de croissance est utilisé pour faire croître couche atomique par couche atomique, et suivre cette croissance avec l'utilisation de la technique de diffraction de haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction :RHEED) qui sera décrite par la suite. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.2.12, nous avons schématisé une couche de silicium avec quelques marches atomiques. Ces schémas montrent un dépôt par MBE, donc il s'agit d'ad-atomes déposés sur la surface. Dans ce cas là, il s'agit d'un dépôt cristallin. La matière se dépose, et crée des germes cristallins sur les marches qui vont s'agrandir jusqu'à recouvrir totalement les marches sous-jacentes. On obtient donc une couche cristalline.

La croissance haute température (vers 750°C), dite croissance par avancée des bords de marche ou Step-flow : lors de cette croissance, la température élevée de la

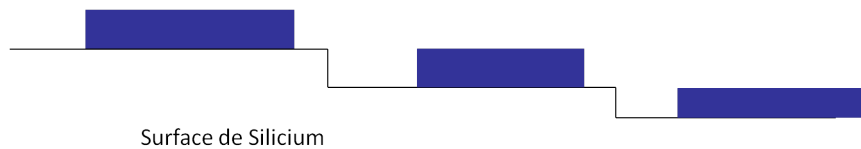


Fig. 2.12: Schéma d'un dépôt à température intermédiaire sur une couche de silicium (après dépôt), par MBE. La matière se dépose, et crée des germes cristallins sur les marches qui vont s'agrandir jusqu'à recouvrir totalement les marches. On obtient donc une couche cristalline.

surface permet aux atomes déposés de diffuser jusqu'à un bord de marche atomique et ainsi de faire avancer tous les bords de marche en parallèle. Sur la Fig.2.13, nous avons schématisé un dépôt par avancée des bords de marche par MBE, dans ce cas là, la matière arrive sur la surface et reçoit assez d'énergie liée au chauffage de l'échantillon pour atteindre un bord de marche.

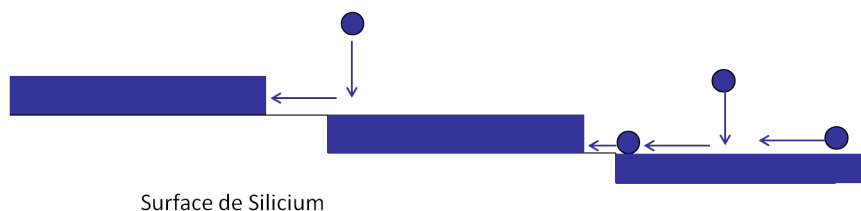


Fig. 2.13: Schéma d'un dépôt à haute température sur une couche de silicium (après dépôt), par MBE. La matière arrive sur la surface et reçoit assez d'énergie liée au chauffage de l'échantillon pour atteindre un bord de marche. On obtient donc une croissance dite "d'avancée de marche".

2.2.3 Les techniques de croissance

L'épitaxie en phase liquide

Cette technique est un procédé de croissance cristalline dite de Czochralski, découverte en 1916 par le polonais Jan Czochralski. Cette technique permet de faire croître des monocristaux de très grande taille. Aussi appelée "tirage de lingot", cette épitaxie est particulièrement utilisée dans l'industrie pour fabriquer les plaquettes de silicium. En effet, ce procédé ne permet pas de déposer des couches minces, mais de fabriquer un lingot de matériau, monocristallin, comme nous pouvons le voir sur la fig.2.14.

Ce schéma ne représente que les étapes de base de cette technique, en effet, pour améliorer la qualité cristalline et pure des lingots, différentes étapes de chauffage peuvent être rajoutées. Comme par exemple, recuire le lingot à l'aide d'un four

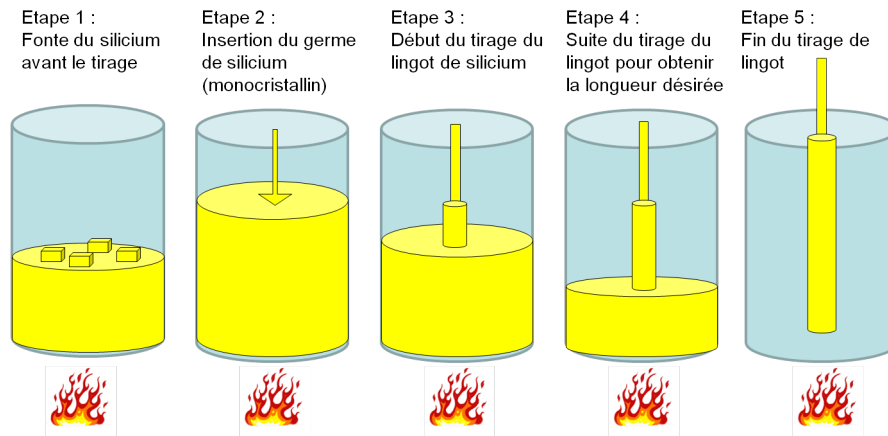


Fig. 2.14: Schéma d'un tirage de lingot de silicium monocristallin. Les 3 principales étapes sont : la fonte du silicium solide (1500°C), l'insertion d'un germe monocristallin de silicium, le tirage du lingot.

annulaire dans lequel le lingot se recuit progressivement sur toute sa longueur.

Par la suite, ces lingots de silicium seront découpés en plaquettes (aussi appelées par anglicisme "wafers") pour l'industrie ou pour la recherche. En fonction des besoins, il est possible, suivant la taille du germe de silicium initial, d'obtenir des lingots de différents diamètres. Les plus grands diamètres atteignent aujourd'hui 450 mm. De plus, en fonction des éléments que l'on rajoute dans le silicium, il est possible de doper initialement le lingot, pour obtenir par la suite des plaquettes de type N ou P.

Dépôt chimique en phase liquide

Il existe un nombre important de technique de dépôt en phase liquide. Très utilisées dans le milieu des dépôts organiques, ces techniques sont aussi employées dans le cadre de dépôts de céramiques. Deux techniques sont applicables pour les dépôts de films minces de semiconducteurs pour la micro-électronique. Il s'agit du "Spin-coating" et du "Dip-coating".

Le spin-coating [16] est utilisé pour le dépôt de couches minces sur des surfaces planes. Cette technique consiste à utiliser la force centrifuge pour étaler un liquide sur une surface. En fonction des différents paramètres, tels-que :

1. La vitesse angulaire
2. L'accélération
3. Le temps de rotation
4. La quantité de matière déposée

Cette technique est principalement utilisée dans le processus de photolithographie. Elle permet de déposer une couche de résine photosensible d'une épaisseur proche du micron. C'est pour cela que cette technique est utilisée dans le monde industriel. Il est aussi possible de déposer des couches solides. Pour ce faire, on utilise une solution avec un solvant volatil. Pendant le dépôt et la rotation du substrat (pour homogénéiser l'épaisseur), il est possible de chauffer la platine pour faciliter l'évaporation du solvant et ainsi obtenir une couche solide homogène sur la surface.

Le "dip-coating" est, contrairement au "spin-coating", plus utilisé dans le monde de la recherche. C'est une technique plus simple d'utilisation. Dans ce cas, le substrat est plongé dans une solution que l'on veut déposer sur la surface. En fonction du temps resté dans la solution, l'épaisseur déposée sera plus ou moins importante. Les trois étapes principales [16] sont montrées dans le schéma de la figure 2.15.

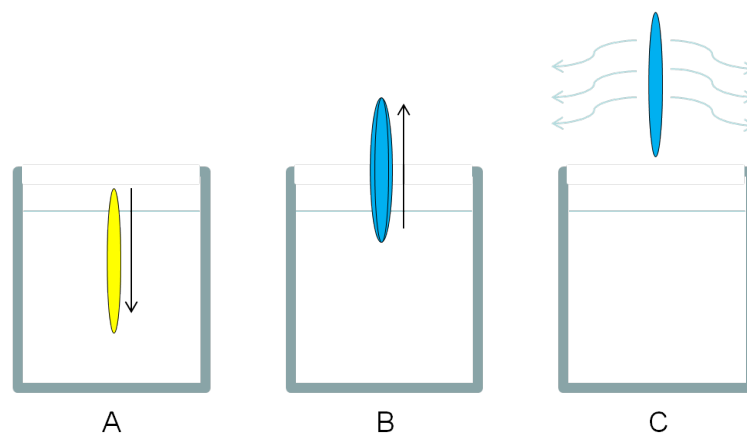


Fig. 2.15: Schéma d'un dépôt par "dip-coating".

Etape A : Le substrat est plongé dans la solution à déposer.

Etape B : Une fois le temps nécessaire pour le dépôt effectué, le substrat est retiré de la solution.

Etape C : Le substrat laisse le solvant s'évaporer. Il est aussi possible de faire chauffer le substrat pour accélérer cette étape.

Les épaisseurs ainsi déposées peuvent être de l'ordre de quelques nm d'épaisseur [17].

Cette technique fut très utilisée dans le domaine des énergies solaires, ainsi que dans les protections anti-reflet des verres [18]. Il a aussi été montré que l'utilisation d'un certain angle [19], lors du trempage était bénéfique pour l'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée.

Dépôt chimique en phase vapeur

L'épitaxie en phase vapeur est une méthode de dépôt de films minces sous vide. Contrairement à l'épitaxie en phase liquide, la matière est sous forme gazeuse, on parle alors de précurseur gazeux. Il existe plusieurs types de CVD, la plus répandue étant la LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Cette technique de dépôt est majoritairement utilisée dans le milieu industriel, c'est une technique rapide, fiable, qui permet d'effectuer des dépôts sur plusieurs plaquettes en même temps (Fig.2.16).

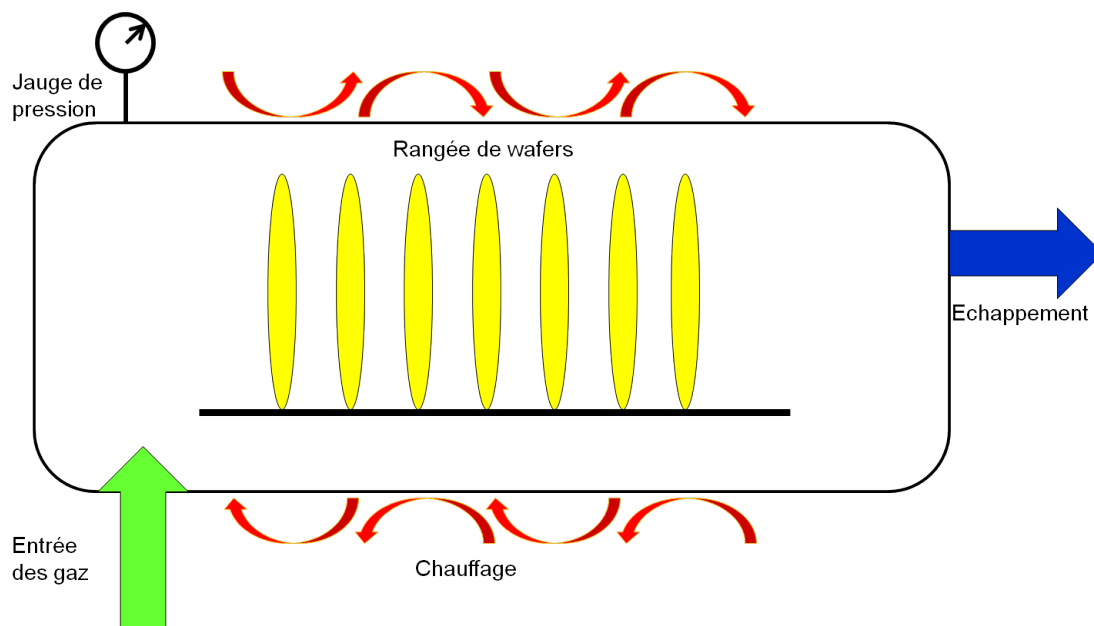
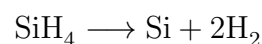


Fig. 2.16: Schéma d'une chambre CVD. Cette chambre hermétique, permet de déposer de la matière sur plusieurs wafers en même temps. La quantité de gaz injectée est contrôlée par une combinaison entre la pression interne de la chambre, la température et les rapports entre les flux gazeux. Comme il s'agit de vapeur, il est nécessaire d'avoir les substrats à une certaine température pour que la matière se dépose dessus.

Dans l'industrie de la microélectronique, le gaz injecté dans la chambre de dépôt est dans la plupart des cas du silane SiH_4 qui se décompose de la façon suivante :



Pour que cette décomposition ait lieu, les substrats doivent être chauffés à une température comprise entre 600°C et 650°C , et la pression de la chambre doit être maintenue inférieure à 150 Pa. Dans certains cas, des gaz différents sont utilisés, comme le disilane Si_2H_8 , ou encore le dichlorosilane SiCl_2H_2 . Comme nous pouvons

le voir sur le schéma fig.2.17.

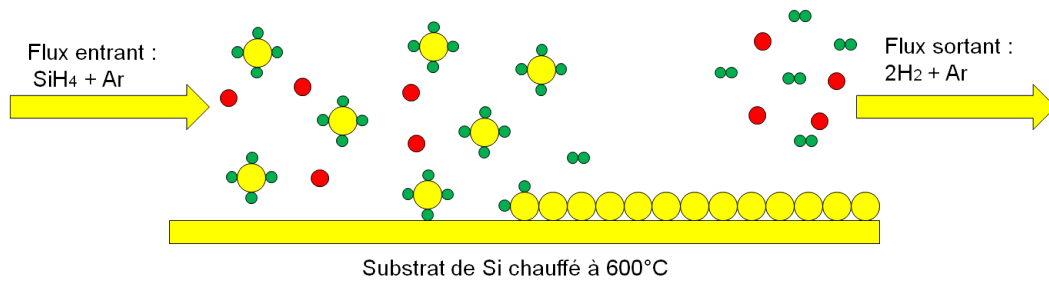


Fig. 2.17: Schéma du processus de croissance par CVD. Le silane (SiH_4) est injecté dans l'enceinte et propulsé par un gaz neutre tel que l'argon (Ar) ou l'hydrogène (H_2). Le wafer de silicium est chauffé à 600°C . Cette température est nécessaire pour que la décomposition du SiH_4 en Si et 2H_2 s'effectue. Ensuite l'argon et l'hydrogène sont évacués.

Une autre technique utilisée est la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Elle est principalement utilisée pour le dépôt de films diélectriques et des films de passivation comme l'oxyde de silicium ou de nitrure ou des couches ONO (oxyde-nitrure-oxyde) à basse température. Elle peut également être utilisée pour le dépôt de couches de SiC ou encore de poly-silicium. L'énergie nécessaire à la réaction chimique n'est pas introduite par chauffage du substrat de silicium mais seulement par le chauffage du gaz ou par la décomposition par interaction avec le plasma (Fig.2.18).

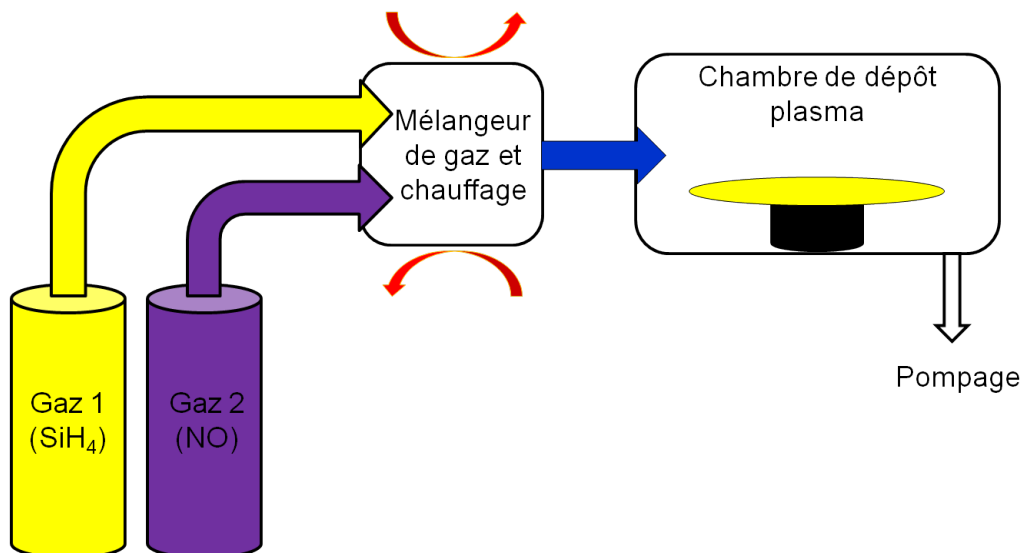


Fig. 2.18: Schéma du processus de croissance par PECVD. Les gaz sont mélangés et chauffés avant d'être injectés dans la chambre de croissance.

L'épitaxie par jet moléculaire sources solides

Dans le cas de ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) est une technique de croissance qui fut développée dans les années 60 [20]. Cette technique permet d'effectuer une croissance couche par couche de très grande pureté et surtout avec un contrôle de la croissance à l'échelle atomique. De plus, elle permet de créer des interfaces abruptes pour la fabrication d'interfaces.

Il s'agit de la technique la plus utilisée en recherche, en raison de sa reproductibilité, du parfait contrôle de la croissance *in situ* et de la possibilité d'effectuer des études systématiques en faisant varier chaque paramètre expérimental séparément. L'équipe NSE de l'IM2NP, dispose d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire (MBE, Molecular Beam Epitaxy). L'ensemble expérimental est composé de deux chambres, une de croissance et une d'analyse de surfaces reliées par un module de transfert sous ultra-vide, dans lequel circule un chariot permettant de positionner 9 échantillons. L'ensemble expérimental est sous ultra-vide ($< 10^{-10}$ Torr pour les sas de transfert et 10^{-11} Torr dans la chambre de croissance). le pompage est effectué par des pompes ioniques et turbo-moléculaires (Fig. 2.19).

La chambre de croissance est également équipée d'un piège cryogénique, sous forme d'un bouclier interne dans lequel circule de l'azote liquide. Cet élément hautement refroidissant permet de fixer les molécules voyageant dans la chambre. Cela permet de gagner un ordre de grandeur supplémentaire sur la pression interne de la chambre de croissance.

La chambre de croissance, permet d'installer des substrats de silicium de différentes tailles.

1. 1 cm x 1 cm.
2. 2 cm x 2 cm.
3. 2 pouces (5,08 cm).

Ces échantillons sont fixés à des porte-échantillons en molybdène. Ce matériau est utilisé pour différentes raisons :

1. Son coefficient de dilatation est très proche de celui du silicium.
2. Il est utilisé dans des fours atteignant des températures élevées et travaillant à basse pression pour des raisons de tension de vaporisation. Ce qui limite grandement les contaminations des substrats.

La technique utilisée pour déposer les couches minces, est une technique physique dite par jets moléculaires (car sans décomposition, ni interaction des molécules dans l'enceinte). Dans la chambre de croissance, le silicium est déposé par un canon à électrons qui bombarde un creuset de silicium. Cela permet d'obtenir des vitesses de

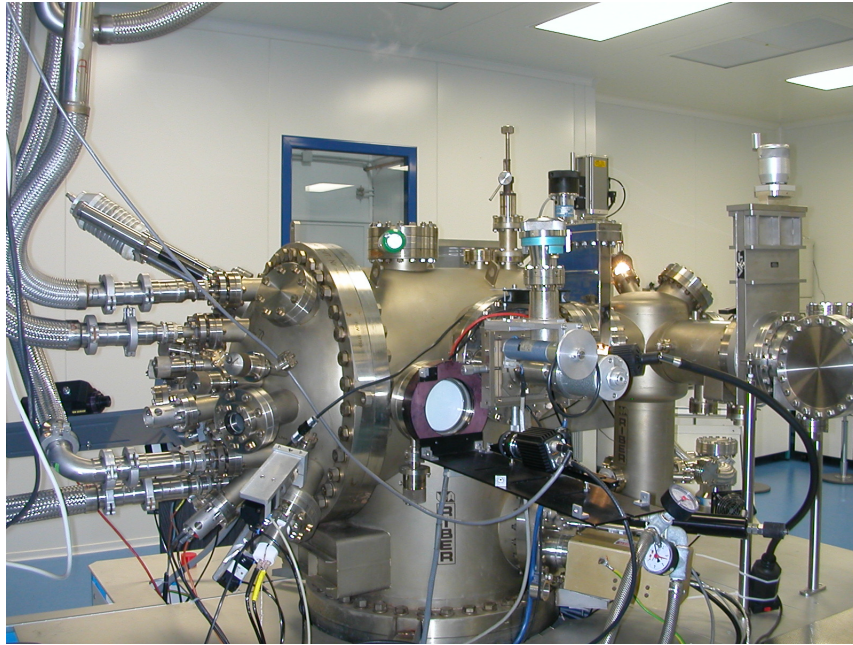


Fig. 2.19: Photo de la chambre de croissance EJM en salle blanche. De gauche à droite nous pouvons observer les arrivées d'azote liquide pour le piège cryogénique, les sources d'évaporation, l'écran de contrôle du RHEED(Annexe RHEED), le manipulateur du porte-échantillon, les différents sas de transfère.

dépôts assez importantes pour une MBE, de l'ordre de 20 Å/min. Cette vitesse est relativement rapide pour cette technique de croissance, mais comparée aux autres techniques, cette vitesse est lente, en effet en CVD, les vitesses sont plutôt de l'ordre de la 100 nm/min. Nous utilisons donc une source solide de silicium et non une cellule de Knudsen (cellule à effusion), pour éviter les contaminations dues au matériau de la cellule elle-même. Pour le silicium elle est faite en graphite.

Dans le schéma de la Fig. 2.20, on remarque la présence de cellules d'évaporation, appelées aussi cellules de Knudsen. Les taux de croissance obtenus dépendent de la température de la cellule et de la pression de vapeur saturante des éléments la remplissant : antimoine, bore, germanium (Sb, B, Ge), dans notre cas. Cela permet de contrôler parfaitement les vitesses de dépôts, à l'aide d'une technique utilisant les oscillations RHEED.

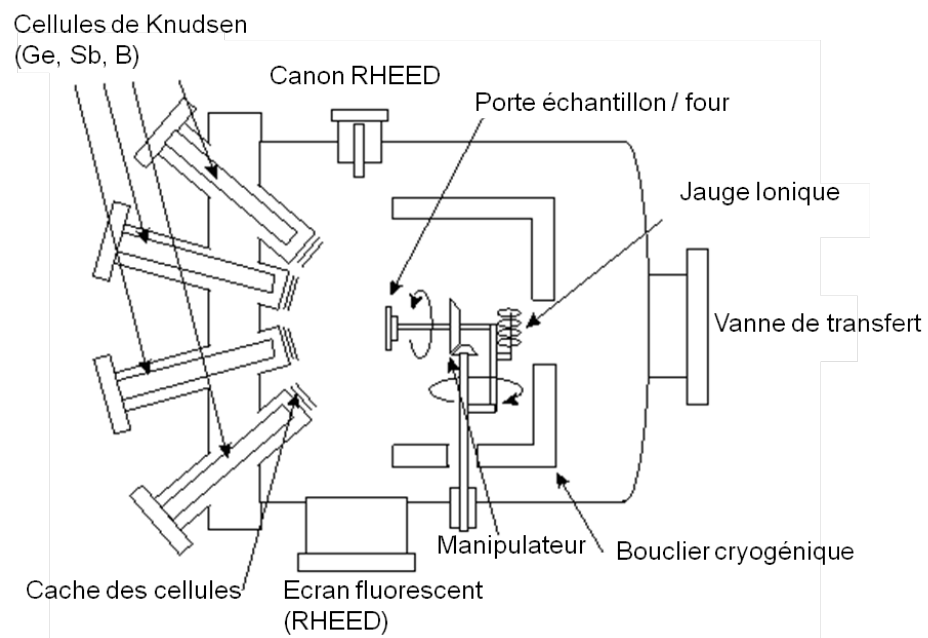


Fig. 2.20: Schéma de la chambre de croissance d'épitaxie par jet moléculaire.

3. NANOSTRUCTURATION

3.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à une présentation exhaustive des différentes techniques de lithographie. Un intérêt particulier sera apporté à la lithographie par faisceau ionique focalisé (FIB en anglais).

3.2 Les différentes types de lithographies.

Lithographie provient du grec *lithos* et *graphia*, ce qui signifie pierre et écriture. Par conséquent la lithographie concerne toutes les techniques d'impression de surface, aussi bien par ajout ou par retrait de matière. Bien sûr dans notre cas, nous nous concentrerons sur les techniques ayant un rapport avec la micro et nano-électronique. Dans ce domaine, il y a deux approches :

1. L'approche "top-down", c'est à dire que l'on va démarrer avec un élément massif, de taille macroscopique, et le graver pour former des nanostructures à sa surface.
2. L'approche "Bottom-up" a l'inverse, commencera d'une surface vierge sur laquelle nous ferons croître des nanostructures pour obtenir des assemblages beaucoup plus complexes.

En fonction des techniques, il sera possible d'obtenir de larges zones structurées sur plusieurs dizaines de cm^2 tout en conservant des résolutions très importantes (supérieures à 10 nm).

3.2.1 Les écritures en parallèle.

Ces techniques de lithographie sont, à l'heure actuelle, les plus utilisées dans le milieu industriel. En effet, elles permettent de graver plusieurs milliers de motifs en un nombre limité d'opérations. Elles s'inscrivent dans l'approche "top-down" ; l'élément massif (dans notre cas, la plaquette de silicium), sera gravé en larges zones comprenant des millions de micro et nanostructures.

Dans ces techniques de lithographie en parallèle, nous pouvons séparer deux grands axes :

1. Les lithographies optiques, qui consistent par l'intermédiaire d'un masque et de photons, d'interagir avec une résine photosensible. L'utilisation d'un système optique et d'un masque gravé à des échelles micrométriques, permet de réduire les dimensions des motifs lithographiés. La principale limitation de la résolution est, comme nous le verrons, liée aux phénomènes de diffraction qui interdisent une résolution meilleure que celle fixée par le critère de Rayleigh.
2. La nano-impression, est une technique de lithographie par contact. Elle utilise un tampon pour modifier ou déposer directement un matériau sur la surface. Cette technique, de contact mécanique, n'a, comme limitation, que la qualité des gravures faites sur le tampon, et l'étape de transfert du motif sur la résine.

La lithographie optique

La lithographie optique, aussi appelée photolithographie, est le procédé traditionnel de fabrication de circuits intégrés en microélectronique. C'est une étape clef dans la fabrication des structures. La résolution des gravures est limitée par la longueur d'onde du faisceau utilisé. Cette technique permet de transférer une image, préalablement gravée sur un masque, vers un substrat (Fig.3.1).

Les premières techniques de photolithographie, n'avaient comme résolution que celle du masque à graver, puisque les masques étaient apposés directement sur les substrats, préalablement recouverts de résine photosensible. Par la suite une optique réductrice a permis de réduire les tailles des motifs gravés sur les résines. De plus, une évolution considérable de cette technique a été obtenue par le changement de longueur d'onde du faisceau de gravure, en passant par les ultraviolets (UV), les rayons X [21].

Dans les années 1980, l'utilisation de faisceau UV, ayant une longueur d'onde de 436 nm (lampes au mercure), permettait de graver des structures ayant une largeur de trait de 3 μm . Par la suite, dans les années 1990, l'utilisation de laser émettant dans l'UV lointain ($\lambda = 248$ nm puis 193 nm) permit d'atteindre des résolutions de 110 nm. Les dernières évolutions de la photolithographie furent d'utiliser des rayons X dis "mous" ($\lambda = 10$ nm) et des rayons X "durs" ($\lambda = 1$ nm). Cependant, l'utilisation des rayons X n'est pas si aisée. Le problème majeur, est la focalisation du faisceau, car s'il n'est pas correctement focalisé, il peut y avoir des effets d'ombrages et d'élargissement. Un autre problème, est la fabrication du masque à une échelle 1 :1 puisqu'il n'existe pas (encore) de technique de réduction de l'image projetée comme c'est le cas en lithographie optique.

Cette technique qui a permis pendant des décennies, d'accroître continûment les performances des composants de la microélectronique et de réduire leurs dimensions, permet, à l'aide de divers artifices, de réduire, les résolutions jusqu'à 32

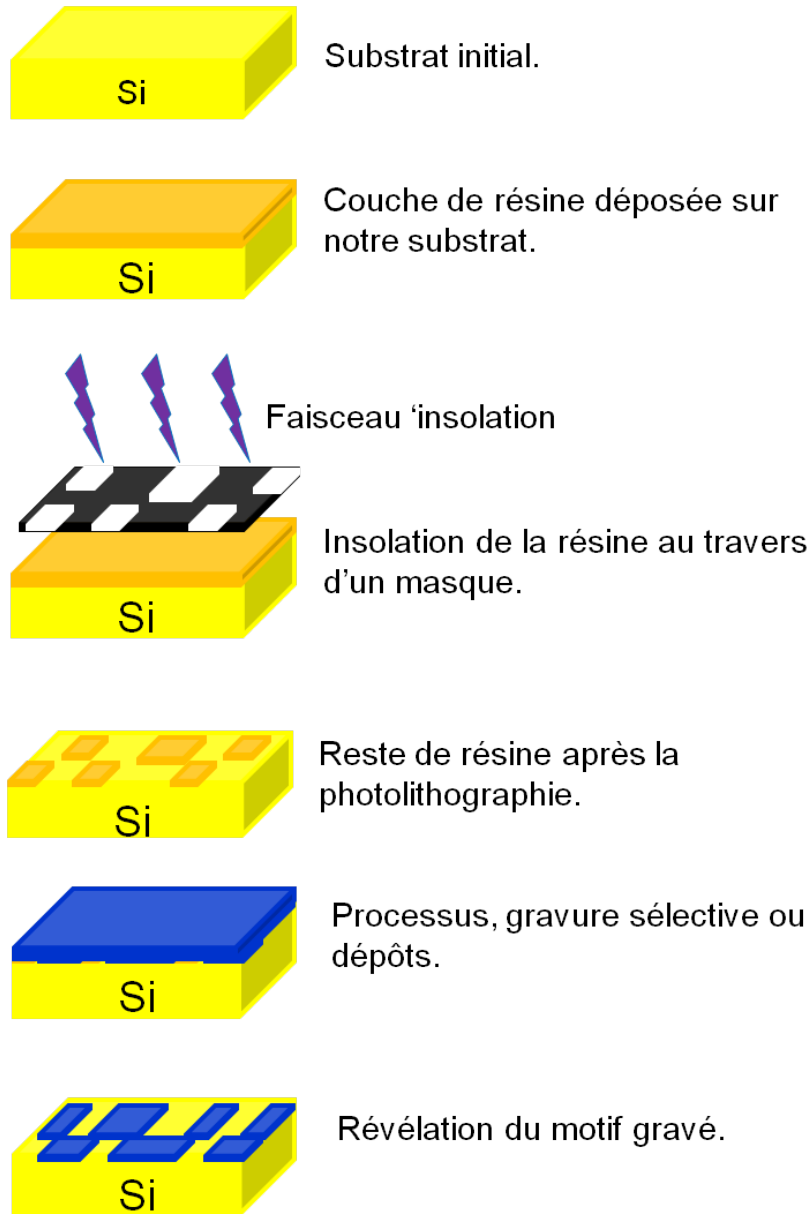


Fig. 3.1: Schémas des différentes étapes dans la photolithographie, dépôt de résine, insolation de la résine, dépôt/gravure, retrait de la résine. Dans un procédé complet de fabrication d'un composant électronique, il peut y avoir plus de 150 étapes de lithographie.

nm [22] en routine et 22 nm prévu cette année. Comme nous l'avons dit ci-dessus, la principale limitation de résolution, en excluant les problématiques liées à la résine elle-même [23], vient du phénomène de diffraction. La diffraction est parfaitement connue et modélisée, la résolution ultime est obtenue par la relation de Rayleigh [24] :

$$W = \frac{k_1 \lambda}{NA}$$

Avec :

1. W la résolution limite
2. k_1 une constance dépendant du procédé de lithographie
3. λ la longueur d'onde utilisée
4. $NA = n \sin \theta$ (n : indice du milieu, θ l'angle d'ouverture de l'outil)

Pour augmenter la résolution de la photolithographie, plusieurs solutions sont envisageables [25] : en particulier l'utilisation de lumière polarisée qui permet d'améliorer le contraste [26]. Ce procédé est utilisé par Intel [22], depuis le passage à la fabrication de transistor en 32 nm.

Actuellement, les problématiques des résines et de la réalisation de masques deviennent aussi des limitations importantes [27] [28], les résolutions maximales sont de l'ordre de 20-30 nm.

La Nano-Impression.

La Nano-Impression, est une technique de structuration de contact. On utilise un "tampon" pour créer des motifs sur la surface (Fig3.2).

Cette technique est adaptée directement des procédés utilisés dans l'impression papier. Elle possède donc les mêmes avantages, principalement la reproductibilité et la fabrication à bas coût, sur une grande échelle, de motifs. Ainsi, c'est dans l'industrie du cd-rom et du dvd-rom, que cette technique est la plus utilisée en prenant le nom de "pressage", elle permet de réaliser des motifs d'une résolution de $0,4 \mu\text{m}$ (par exemple pour les DVD) [29].

C'est une technique plus aisée à mettre en place, contrairement aux techniques classiques de lithographie, qui s'effectue en 3 étapes :

1. Alignement du tampon avec le substrat.
2. Application du tampon sur la surface.
3. Retrait du tampon.

Cependant elle reste totalement dépendante des spécifications du tampon (qualité, résolution des motifs...). De plus cette technique est destructrice pour le tampon qu'il faut régulièrement changer du fait des dommages qu'il subit à chaque mise en contact.

Une deuxième technique de nano-impression consiste à déposer, lors de la mise en contact du tampon avec le substrat, un élément dont est recouvert le tampon (dans la plus part des cas il s'agit d'éléments organiques). Cette technique se décompose donc en 4 étapes (Fig3.3) :

1. "Trempage" du tampon dans la solution à déposer.

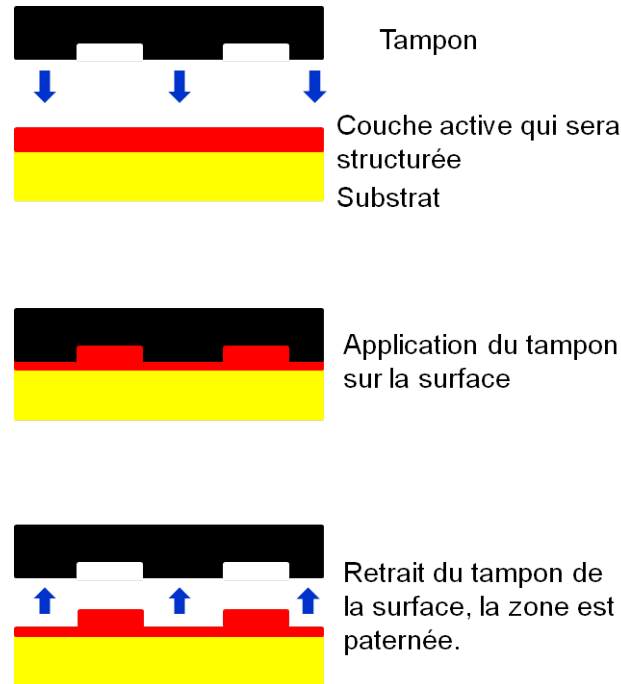


Fig. 3.2: Schéma de Nano impression par gravure.

2. Alignement du tampon avec le substrat.
3. Application du tampon sur la surface.
4. Retrait du tampon.

Ces deux techniques sont utilisées en particulier avec des matériaux souples, ce qui limite la destruction des tampons, et donc diminue les coûts de fabrication.

Actuellement, la résolution limite de la nano-impression, reste principalement reliée à la diffusion de l'encre, elle était de 50 nm à la fin des années 90 [30], elle est maintenant de 20 nm [31], mais le problème est l'espacement minimum (qui limite la densité) nécessaire entre deux motifs. Néanmoins, cette méthode apparaît aujourd'hui comme une alternative sérieuse aux techniques de lithographie optique pour la production de masse que ce soit en terme de coûts ou en terme de résolution ultime.

3.2.2 Les écritures séquentielles (ou en série)

L'écriture en parallèle est à l'industrie, ce que l'écriture en série est à la recherche... En effet, dans ces deux milieux différents, les contraintes ne sont pas du tout les mêmes : dans l'écriture en série, il n'est plus question de lithographier des zones très grandes, mais plutôt, d'obtenir des résolutions ultimes, proches du nanomètre.

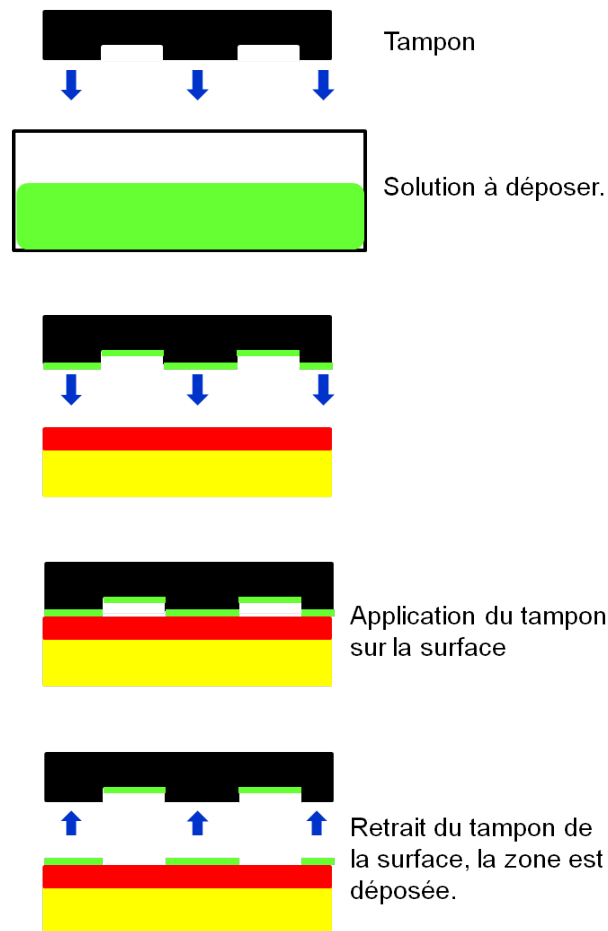


Fig. 3.3: Schéma de Nano impression par dépôt.

Tout comme pour l'écriture en parallèle nous pouvons distinguer deux grands axes :

1. Les techniques utilisant un faisceau de particules chargées, comme le microscope électronique à balayage, ou encore le faisceau d'ions focalisé.
2. Les techniques dites de champ proche, comme un microscope à force atomique (AFM) ou un microscope à effet tunnel (STM).

La lithographie électronique.

La lithographie électronique (ou e-Beam en anglais) représente une évolution de la photolithographie optique qui a atteint ses limites liées aux longueurs d'ondes des faisceaux utilisés et à la possibilité de créer des sources émettant une longueur d'onde bien spécifiques (monochromatiques). C'est pour cela que les scientifiques se sont tournés vers les électrons. La manipulation des faisceaux d'électrons remonte à 1930, avec les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne sur les premiers prototypes de Microscope Électronique à Balayage (MEB). C'est à partir de 1958 que K.R.

Shoulders, chercheur à Stanford Research Institut, eut l'idée d'utiliser des faisceaux d'électrons pour réduire la taille des motifs d'un masque sur un échantillon disposant d'une résine sensible aux électrons. À cette époque, les faisceaux d'électrons n'étaient pas encore pilotés par ordinateur, il n'était donc pas possible d'utiliser une écriture dite directe sur le substrat mais il fallait utiliser un masque de même type que celui utilisé en photolithographie. Par la suite, le pilotage du faisceau par ordinateur permit une écriture dite directe, c'est à dire que les électrons insolent uniquement les régions à graver. Il n'était plus nécessaire de passer au travers d'un masque pour réaliser des structures.

À partir de ce moment, la finesse de la gravure dépendait directement de la qualité de la source électronique, ainsi que de l'électronique de contrôle (lentilles électrostatiques, octupole de balayage). Les sources électroniques sont régies par quelques paramètres importants :

1. Le monochromatisme de la source (la capacité d'émettre une longueur d'onde bien précise, avec très peu de dispersion latérale)
2. La brillance (la quantité de courant émise par la source par unité de surface et par ouverture de l'angle d'émission)
3. La taille de la sonde (dont le diamètre est inversement proportionnel à la brillance de la source)
4. La pression de fonctionnement

La brillance d'une source est ainsi définie par l'équation suivante :

$$B = \frac{Ie}{(\pi(\frac{d}{2})^2)(\pi\alpha^2)}$$

Ie : le courant d'entrée en A d : diamètre de la source virtuelle en m α : la moitié de l'angle d'ouverture de la source

Nous obtenons B : la brillance exprimée en $A.m^{-2}.sr^{-1}$

Il existe deux grands types de sources d'électrons :

1. les sources à émission thermoionique
2. les sources à émission de champ

Les sources à émission thermoionique, comme leur nom l'indique, sont des sources qui sont chauffées à haute température (supérieure à 2200°C pour les filaments en tungstène et 1500°C pour ceux en LaB₆) ce qui permet de donner une énergie nécessaire aux électrons, supérieure à celle qui les maintient dans le solide. Une fois cette barrière de potentiel franchie, les électrons émis sont accélérés par un champ électrique.

Les sources à émission de champ (FEG), utilisent un champ électrique très intense pour extraire les électrons. Ce champ électrique, pouvant atteindre 7kV, est appliqué à une pointe très fine (comprise entre 10 et 200 nm de diamètre). Les électrons sont émis par la pointe par effet tunnel. Il en existe deux types, émission de champ à froid ou à chaud. Dans le cas des FEG, la brillance de la pointe peut être jusqu'à 1000 fois supérieur à celle d'une source thermoionique.

En plus d'une brillance accrue, les FEG ont une taille de sonde très fine, ce qui permet de ne pas avoir à réduire la taille du faisceau, contrairement aux sources thermoioniques. Dans une colonne à électrons, il existe 3 étages permettant de réduire le diamètre du faisceau pour une source thermoionique et seulement 1 pour une source FEG. Cette réduction du nombre de lentilles permet de limiter les aberrations de dispersion des électrons.

La lithographie électronique est une technique utilisée principalement par les laboratoires de recherches en raison de sa lenteur. Par ailleurs, elle requiert aussi des améliorations de résolution latérale (densité des motifs). La lenteur est principalement limitée par les interactions coulombiennes qui limitent le courant et donc la vitesse de lithographie [32].

La lithographie ionique

Après l'utilisation de la lumière et des électrons, la lithographie utilise aussi les ions. Ayant une taille supérieure aux électrons et une masse beaucoup plus importante, ils sont utilisés en écriture directe, c'est à dire une écriture "sans résine". Une description plus détaillée de cette technique se trouve dans la suite de ce chapitre (Page 34).

La lithographie en champ proche

Cette technique utilise un microscope à champ proche pour structurer la surface. La plupart du temps on utilise un microscope à force atomique (AFM), mais on peut aussi utiliser un microscope à effet tunnel (STM). Dans ce cas, il s'agit plutôt du déplacement d'atomes [33] [34] que de gravure du substrat [35].

L'AFM permet de réaliser des structures ayant des résolutions de quelques atomes (en fonction du type de pointe utilisée).

Pour ce faire, l'AFM se base sur l'oxydation locale de la surface. Comme nous le voyons sur la Fig3.4, cette technique de lithographie se décompose en 4 grandes étapes :

1. Formation d'un ménisque d'eau à la surface de l'échantillon.
2. Application d'une différence de potentiel entre la pointe AFM et la surface.

3. Oxydation liée aux ions HO^- et formation de SiO_2 .
4. Désoxydation HF pour révéler la gravure.

Cette technique est très lente et délicate à utiliser, elle est réservée exclusivement à la recherche. Il a été montré récemment que des améliorations peuvent être apportées pour augmenter la vitesse de gravure, comme par exemple l'utilisation d'une tête AFMmultipointes [36] qui est capable d'embarquer plusieurs pointes positionnées en parallèle et indépendantes les unes des autres. Ceci permet de graver plusieurs zones en même temps.

Un autre dérivé de cette technique est l'utilisation d'une résine sur la surface, qui sera ramollie en la chauffant ; dans ce cas là, la pointe est utilisée en mode contact ([Annexe AFM]) pour graver des trous sur cette surface [37]. Une fois le canevas de trous effectué, la surface est refroidie et les informations sous forme de trous sont gardées. Cependant, l'effacement d'une telle matrice est complète, toute la surface doit être re-chauffée pour être réinitialisée.

L'AFM peut aussi être utilisé dans le domaine organique, en immergeant simplement la pointe dans une solution contenant des molécules à analyser, que ce soit pour les déposer sur une surface pour observer leur arrangement, ou pour pouvoir mesurer leurs propriétés morphologique et électriques ; puis en les déposant sur une surface de façon organisée en fonction d'une différence de potentiel variable entre la pointe et la surface.

Ces techniques de gravure utilisant un AFM restent très lentes, et malgré leur résolution ultime (proche de l'atome), elles sont réservées à la recherche fondamentale.

3.3 Faisceau d'ions focalisé (*Focussed ions beam : FIB*)

La sonde ionique focalisée, plus connue sous l'acronyme anglais FIB (Focused ion beam), comporte une colonne permettant la manipulation des ions, qui est très proche de celle du microscope électronique à balayage (MEB). Cependant, là où le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisés pour faire l'image d'un échantillon, la colonne "FIB" utilise un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium. Cette technique a vu le jour grâce à la possibilité de réaliser une source à métal liquide (LMIS, de l'anglais "liquid metal ion source") [38] [39]. Contrairement à l'imagerie électronique non destructive, l'imagerie ionique est destructive. En effet l'interaction entre les ions bombardés et la surface détruit en partie la surface observée lors du balayage de l'échantillon. Ceci explique pourquoi le FIB est principalement utilisé pour la nanofabrication et la gravure, tout en permettant d'imager la surface pour localiser les zones à graver.

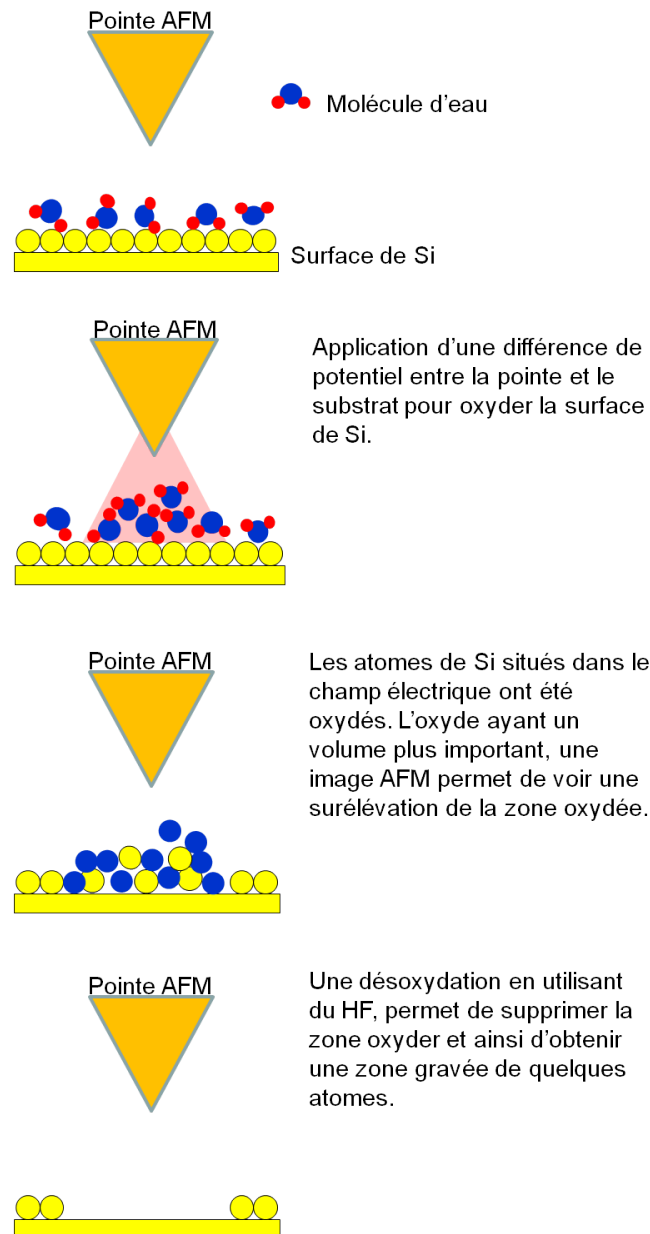


Fig. 3.4: Schéma de lithographie AFM.

Les colonnes FIB sont principalement utilisées dans les laboratoires de recherche pour différentes applications :

1. Préparation de lames-FIB pour la microscopie électronique par transmission (MET).
2. Écriture séquentielle, qui permet (contrairement à l'écriture en parallèle d'une lithographie optique), de graver un seul objet à la fois suivant des formes totalement libres. Ceci implique un faible rendement.
3. Très haute résolution en écriture directe (inférieur à 15 nm). Une résolution

d'écriture (de membrane) 10 nm fut atteinte par Gierak [40] avec un faisceau de 8 nm.

4. Technique reine de prototypage (laboratoire).
5. Utilisée en industrie pour l'analyse de défaillance.

Dans notre cas, nous avons utilisé un FIB Dual-Beam, c'est à dire constitué d'une chambre sous vide connecté à deux colonnes différentes : une FIB et une MEB (Fig. 3.5).



Fig. 3.5: FIB Dual-Beam, Orsay Physics / Tescan.

Cet équipement original permet d'imager la surface par MEB d'un échantillon destiné à être usiné par FIB, sans altérer cette surface. Les opérations de focalisation du faisceau d'ions, de positionnement des motifs à graver, des différents tests d'alignement, sont effectués sur des zones sacrificielles qui n'auront aucun impact. par contre le positionnement sur la zone à graver sera effectué grâce au faisceau d'électrons. Lorsque cet instrument est en dans la configuration eucentrique, qui correspond à une position particulière de l'échantillon à l'intérieur de la chambre, les deux faisceaux convergent en un même point de l'échantillon.

La colonne FIB que nous utilisons, permet par ailleurs d'utiliser différents types de sources ioniques. Dans notre cas, nous avons utilisé deux types de sources.

1. Or - Silicium LMIS.
2. Gallium.

La figure 3.6, présente un schéma vue en coupe d'une colonne FIB. Cette colonne est composée de trois grandes parties :

1. Le canon à ions, comprenant la source ionique et des électrodes d'extractions
2. Les lentilles condenseur qui permettent de condenser le faisceaux d'ions. Elles permettent aussi de modifier le courant en faisant passer le faisceau dans un diaphragme de sélection de courant.
3. L'optique ionique, composée de l'octupole de balayage et de réglage d'astigmatisme et des lentilles objectif.
4. Le FIB utilisé, comprend aussi un filtre de masse (appelé filtre de Wien), et un diaphragme de sélection des ions qui permet de filtrer les ions en fonction de leur masse.
5. La platine porte échantillon.

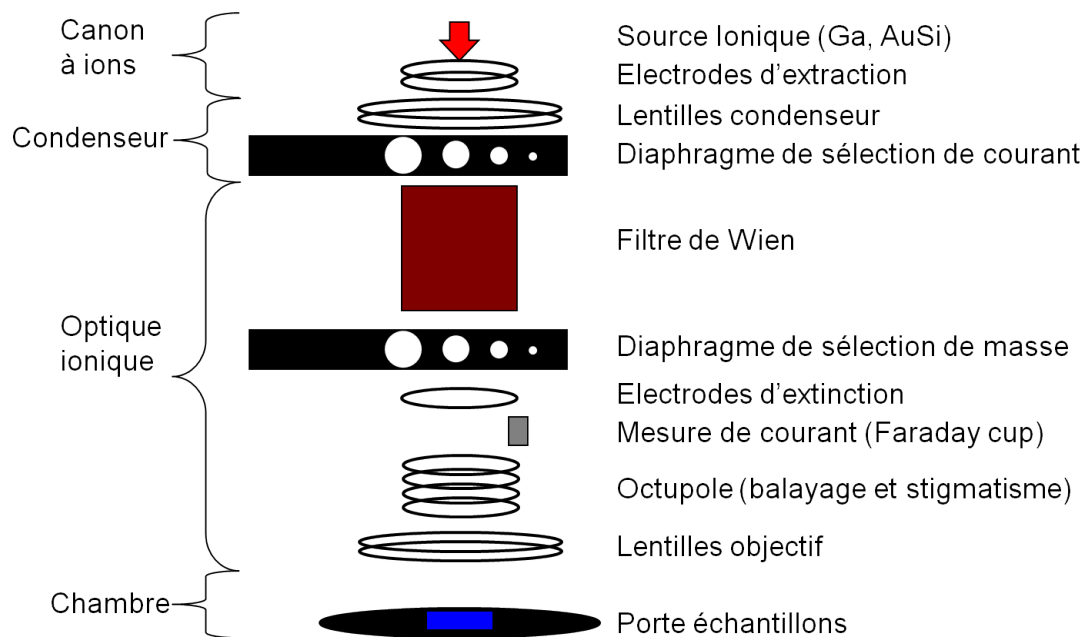


Fig. 3.6: Schéma interne d'une colonne FIB.

Dans le cas d'une colonne FIB utilisant une source de (Ga^+), il n'est pas nécessaire de filtrer les ions émis par la source et la présence du filtre de Wien [41] et des diaphragmes de sélection de masse n'est pas nécessaire.

Par contre lorsque la source d'ions est un alliage tel que AuSi, il devient obligatoire de filtrer les ions émis par la source, afin de n'utiliser qu'une espèce chimique d'ions pour les gravures. De plus, lorsque plusieurs ions sont émis, n'ayant pas tous la même masse et le même niveau d'ionisation, ils créent un faisceau où chaque ion possède sa propre vitesse ce qui rend le faisceau impossible à utiliser.

Le filtre de Wien [42] permet, en appliquant un champ électromagnétique, de séparer les espèces ioniques en fonction de leur masse atomique. De plus, certains éléments tels que l'or ou le silicium s'ionisent à différents niveaux : Si^+ , Si^{2+} et Au^+ , Au^{2+} .

L'utilisation des diaphragmes de masse situés sous le filtre de Wien permet de sélectionner la masse des ions qui seront utilisées pour les expériences. Une série de calculs et d'expériences nous a permis de connaître la distance de séparation des ions, ainsi que de leurs isotopes.

En effet, des ions tels que le Si^+ et le Si^{2+} , possèdent chacun trois isotopes qui sont séparés par le filtre de Wien. Comme ces isotopes possèdent des masses très proches, nous devons utiliser un diaphragme d'une dizaine de micromètres de diamètre, afin de ne filtrer qu'un seul des isotopes (comme nous pouvons le voir sur le schéma Fig.3.7).

Dans notre cas, nous avons utilisé la colonne FIB de deux façons différentes en fonction de la source ionique utilisée. En mode filtré pour les sources AuSi et GeSi et en mode non-filtré pour la source Ga. Les deux types de sources fonctionnent de façon très différentes : la source Ga est beaucoup plus stable en courant que les sources à base d'alliages.

Comme nous l'avons écrit précédemment, le silicium possède la particularité de s'ioniser en deux fois en Si^+ et Si^{2+} . En plus de cette double ionisation, chaque ion possède trois isotopes. Il est donc nécessaire de filtrer les ions émis par la source, sous peine d'obtenir un faisceau triple (Fig.3.8).

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur la création de matrices de trous ou de lignes pour l'auto-organisation dans une deuxième étape de nano-gouttes de Si, Ge ou de catalyseur de AuSi (Fig3.9). Nous avons utilisé le FIB pour la fabrication de réseaux de nano-piliers de SiGe (Fig3.10).

De plus les caractéristiques de contrôle du FIB et la flexibilité de la gravure directe permettent d'effectuer des gravures contrôlés ad hoc de "masques" en noir et blanc, telle qu'une matrice de points ou encore un simple dessin (Fig3.11).

Il est par la suite très facile de graver les masques à l'aide du FIB (Fig3.12).

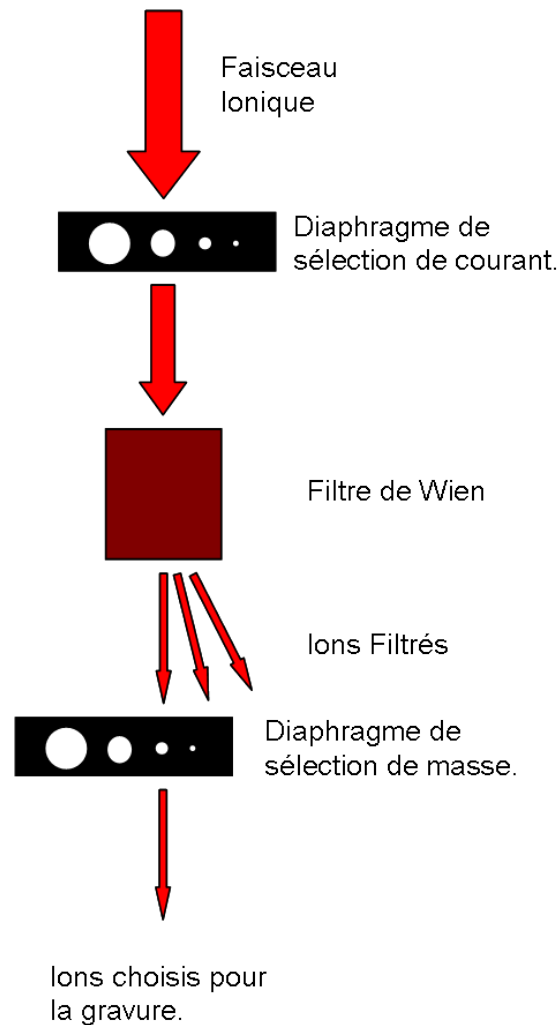


Fig. 3.7: Schéma de la réduction du courant puis de la sélection des ions dans une colonne FIB, en partant de la source ionique et en allant jusqu'au faisceau final sélectionné pour la gravure.

3.4 Récapitulatif des techniques

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes techniques de lithographie, leurs résolutions et leurs applications principales. Comme nous pouvons le constater, la seule technique de lithographie industrielle est la lithographie optique. Elle est l'unique technique alliant bonne résolution, rapidité d'exécution et absence de contamination.

La nano-impression est elle aussi très utilisée dans le monde du multimédia pour le "pressage" à grande échelle de supports numériques tels que les DVD (Digital versatil disc).

Le graphique (Fig.3.13) représente les principales méthodes de lithographie en fonction de la résolution et de la vitesse d'écriture [43].

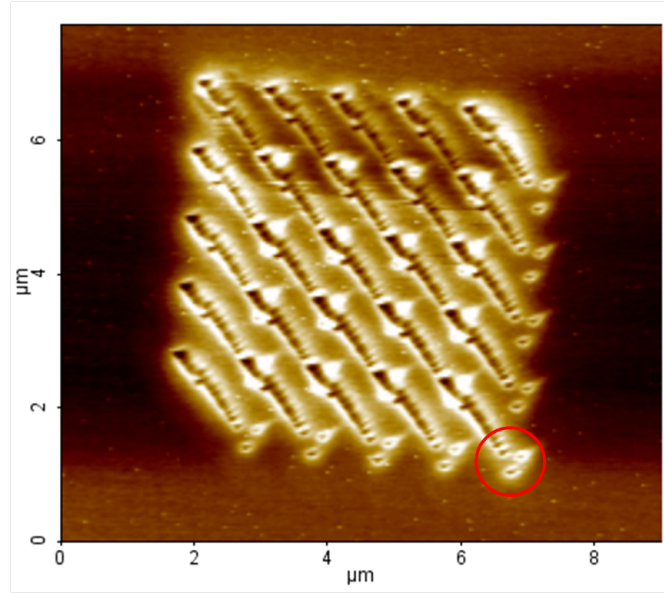


Fig. 3.8: Image AFM, d'un motif gravé au FIB avec les ions Si^{2+} , on observe la présence de trois trous qui sont représentatifs des trois isotopes. par ailleurs, on observe aussi, la présence d'un astigmatisme du faisceau qui démontre un problème d'alignement des différents diaphragmes au sein de la colonne FIB. Cette "erreur" de manipulation a permis d'observer la présence des trois isotopes.

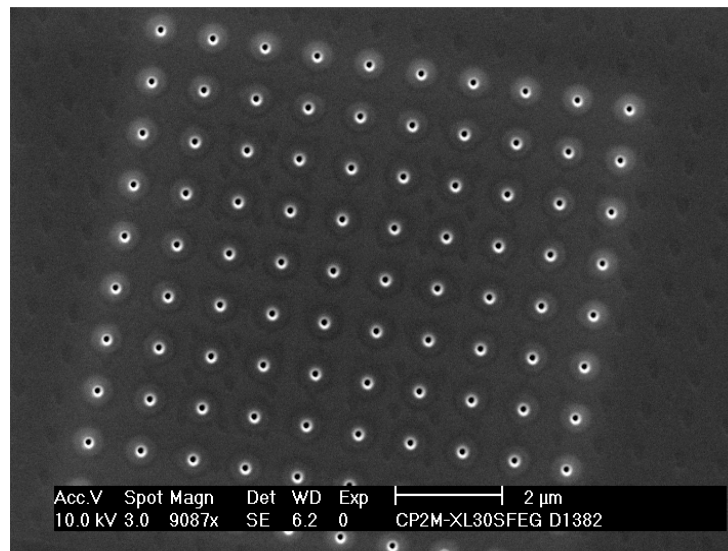


Fig. 3.9: Image MEB d'une matrice de trous effectuée avec des ions Ga^+ sur du Si cristallin. (Observation effectué au CP2M)

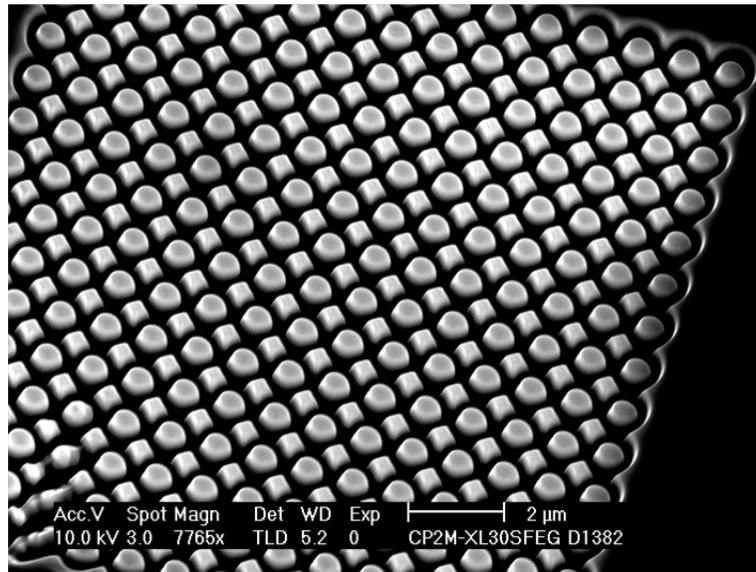


Fig. 3.10: Image MEB d'une matrice de piliers gravés avec des ions Ga^+ sur du Si cristallin.
(Observation effectuée au CP2M)

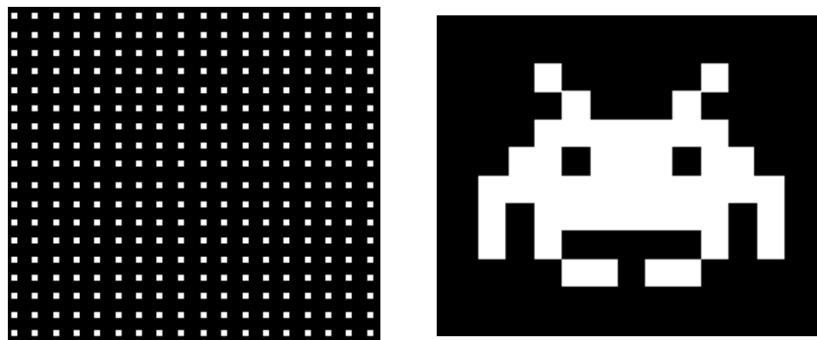


Fig. 3.11: Masque en noir et blanc, destiné à la lithographie par FIB, le logiciel permet par ailleurs d'importer des images pour une gravure.

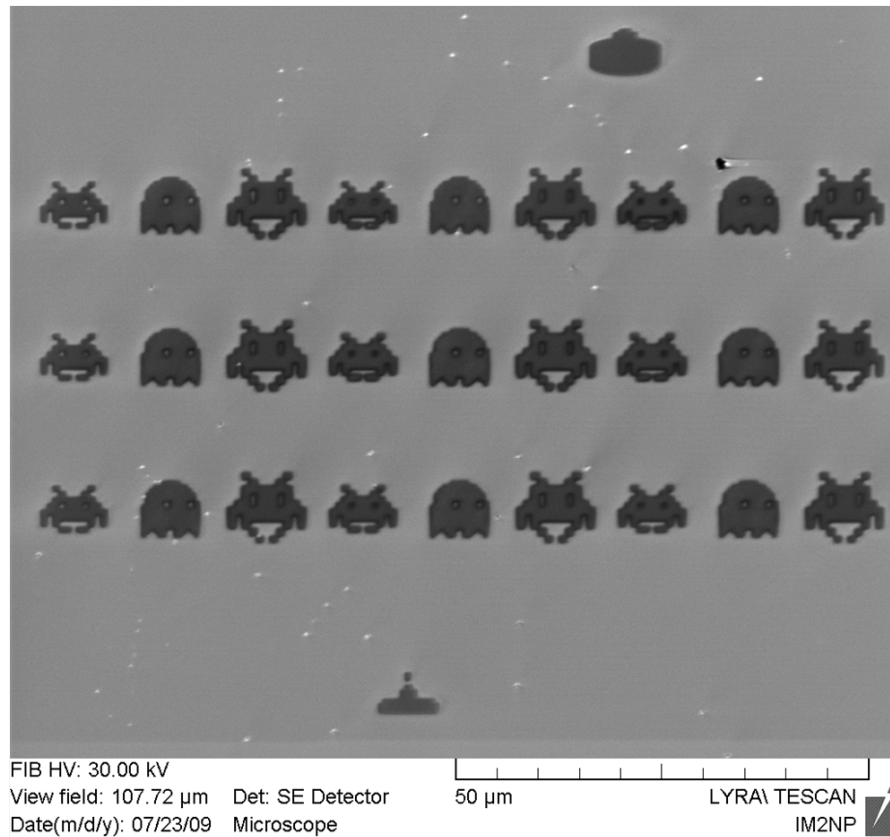


Fig. 3.12: Gravure FIB utilisant des ions Au^{2+} de SpaceInvader, personnages d'un jeu vidéo.

Technique	Résolution	Utilisation	Commentaires
Lithographie Optique	22 nm	Industrielle	Chère en développement / Rapide en utilisation
Lithographie Électronique	1 nm	Recherche / Fabrication masques	Très bonne résolution / Très lente d'utilisation
Lithographie Ionique	15 nm	Recherche / Caractérisation	Gravure / TEM
Lithographie Champ proche	qqls atomes	Recherche	Très lente
Nano Impression	20 nm	Recherche / Début industrielle	Économique / Fabrication des masques

Tab. 3.1: Tableau récapitulatif des différentes techniques de lithographie.

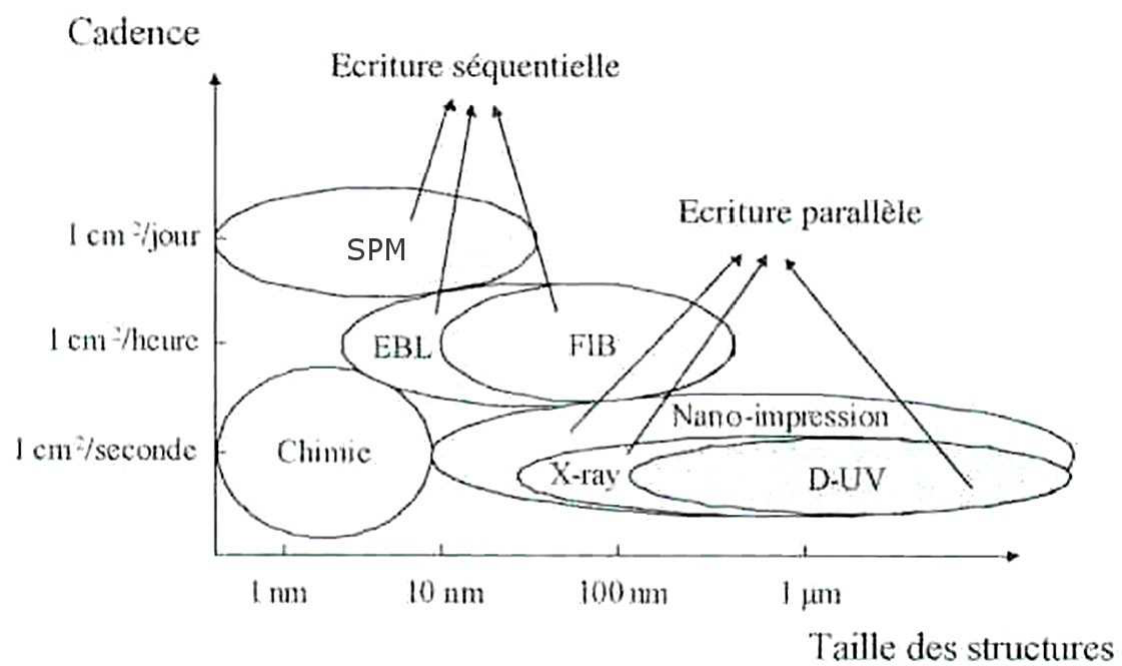


Fig. 3.13: Les principales méthodes de lithographie en fonction de la résolution et de la vitesse d'écriture.

4. AUTO-ORGANISATION PAR DÉMOUILLAGE : NANO-CRISTAUX ET NANO-AIMANTS

4.1 Introduction.

Le démouillage de silicium ou de germanium dans les structures SOI (Silicon On Insulator) ou GEOI (Germanium On Insulator) est dans un premier temps apparu comme un problème dans le monde de la micro-électronique. En effet, les couches ultra-minces (inférieures à une vingtaine de nanomètres) ne pouvaient pas subir des recuits d'activation de dopant, sans être détériorées (Fig.4.1). D'abord perçu comme un problème, ce phénomène de démouillage offrit une voie de recherche pour créer et étudier des nano-objets facilement réalisables.

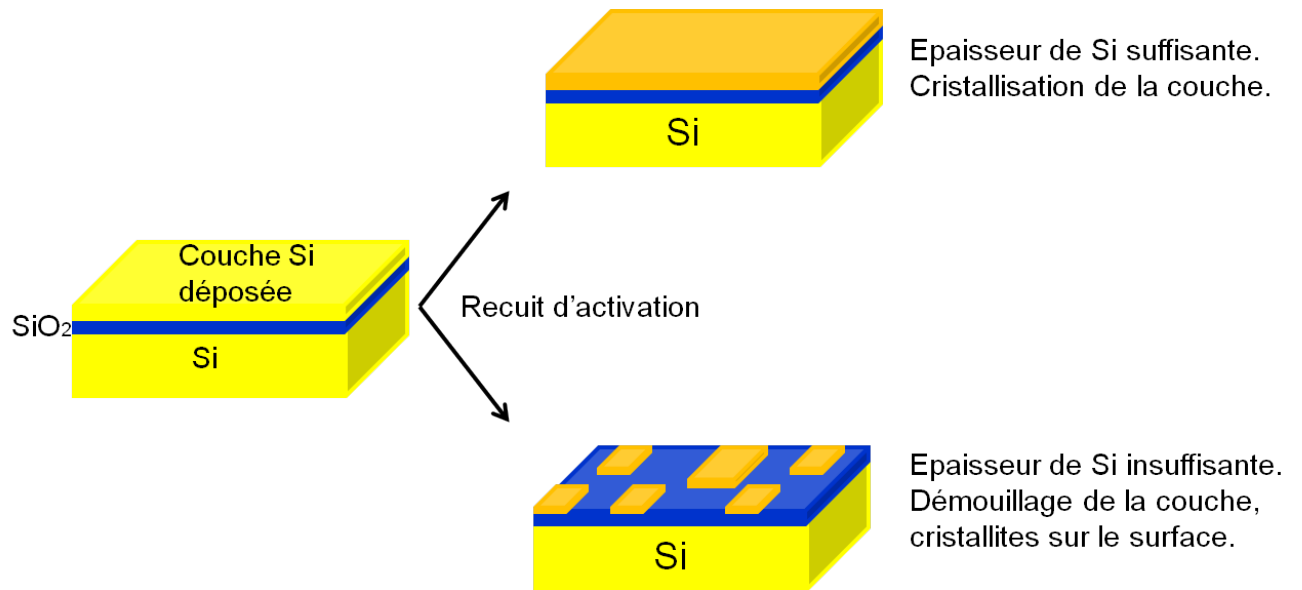


Fig. 4.1: Schéma de la cristallisation d'une couche épitaxiée sur un oxyde SiO_2 . En fonction de l'épaisseur, la couche cristallise ou démouille.

Comme indiqué en début de chapitre, le démouillage (en microélectronique) de films fins est apparu lors de la fabrication des transistors sur SOI. En 1975, Gordon E. Moore énonça que la densité des microprocesseurs, en terme de nombre de transistor par puce, doit doubler tous les deux ans. Bien que ce soit une loi empirique et non une loi physique, cet énoncé est encore suivi aujourd'hui.

C'est pour cela que la taille des transistors a diminué jusqu'à présent et que nous arrivons aux limites de la technologie 100% silicium. Du fait de cette miniaturisation extrême des composants, certaines étapes de fabrication sont devenues critiques. Lors de la fabrication des MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), transistors à effet de champ, les couches constituant les drains et sources devenant de plus en plus fines, sont soumises au démouillage.

L'étude de ces interfaces et de ces surfaces devient critique dans nos systèmes à échelles réduites. Dans nos études le rapport entre la surface et le volume est important. C'est en cela que les études qui préalablement se concentraient sur les études en volume de la matière se sont réorientées vers des études de surfaces. Tout d'abord il est nécessaire de définir les notions de surfaces et d'interfaces. D'après Luth [44], la séparation surface/interface est définie tout simplement par la frontière entre deux domaines différents. Gibbs quand a lui, modélise une surface par un volume nul [45]. Une convention fut établie,

1. Une interface sépare deux phases condensées (solide, liquide).
2. Une surface sépare une phase condensée d'une phase gazeuse ou vide.

4.2 Formation de Nano-cristaux par démouillage.

4.2.1 L'agglomération de film mince : le démouillage.

La mouillabilité d'un liquide représente sa capacité à occuper la plus grande surface disponible lorsqu'on le dépose sur une surface solide. Il est indispensable de comprendre le principe d'énergie de surface pour comprendre les mécanismes de mouillage. Cette énergie est à l'origine des phénomènes capillaires qui sont omniprésents à l'échelle sub-millimétrique : formation des gouttes de pluie, démouillage (ou mouillage) d'un substrat par un liquide.

De façon générale, une goutte de liquide ne s'étalera pas complètement lorsqu'on la dépose sur une surface solide. Il s'agit d'un mouillage partiel. On observe un angle de contact entre notre surface solide et le liquide. Cet angle de mouillage, que l'on appellera θ , est lié aux différentes tensions de surface γ (en N/m), solide - vapeur, solide - liquide, liquide - vapeur. Cette tension de surface est définie par la relation de Young-Dupré (Thomas Young 1805, Lewis Dupré 1855) :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{\text{sol/air}} - \gamma_{\text{sol/liq}}}{\gamma}$$

L'énergie interfaciale entre deux milieux est l'énergie nécessaire à apporter pour créer une interface plane entre les deux milieux. Pour créer cette interface plane, il faut

qu'il se crée un maximum de liaisons entre les deux milieux. Par ailleurs, les énergies de surface des solides non-organiques (liaison métallique, ionique ou covalente) ont des valeurs très élevées (de 500 à 5000 mJ/m²) [46].

On peut donc considérer quatre cas de mouillage différents (Fig. 4.2) :

1. Premier cas : $\theta = 0^\circ$, nous obtenons un mouillage total.
2. Deuxième cas : $0 < \theta < 90^\circ$, mouillage partiel.
3. Troisième cas : $90^\circ < \theta < 170^\circ$, matériau (liquide ou solide) peu mouillant.
4. Quatrième cas : sphère parfaite, mouillage nul.

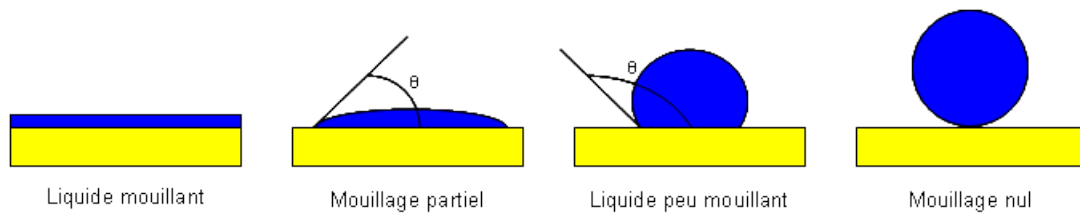


Fig. 4.2: Évolution : du mouillage au démouillage d'un solide (ou d'un liquide) sur un solide. De gauche à droite nous évoluons entre un matériau 100% mouillant à un matériau 100% démouillant.

4.2.2 Diffusion de surface de films solides

Contrairement au démouillage d'un liquide sur un solide, qui apparaît dès que le liquide est déposé sur une surface, le démouillage d'un solide sur un autre solide peut s'initier après le dépôt d'une couche continue. En effet, il est possible de déposer une couche continue (solide) sur un autre solide sans qu'il y ait d'effet de démouillage. L'énergie fournie pendant ce dépôt n'étant pas suffisante pour initier un démouillage.

Le démouillage étant une instabilité de surface, il est aisé de faire déplacer de la matière, il suffit de lui donner de l'énergie, dans notre cas, par augmentation de la température.

Le transport de matière le plus simple à imaginer est la diffusion de surface (Fig. 4.3.a) : c'est le déplacement de la matière le long de la surface. Le transport de matière peut également se faire en volume dans le matériau (Fig. 4.3.b). Nous parlons alors de diffusion de volume. Dans ce cas, l'équation de transport s'obtient par un bilan de concentration en volume.

À l'inverse, nous pouvons imaginer une diffusion à travers la vapeur environnant (Fig. 4.3.c). Dans ce cas, l'équation de transport est obtenue par un bilan d'atomes se condensant et s'évaporant. Cette équation s'apparente à l'équation de la chaleur obtenue par bilan d'énergie thermique.

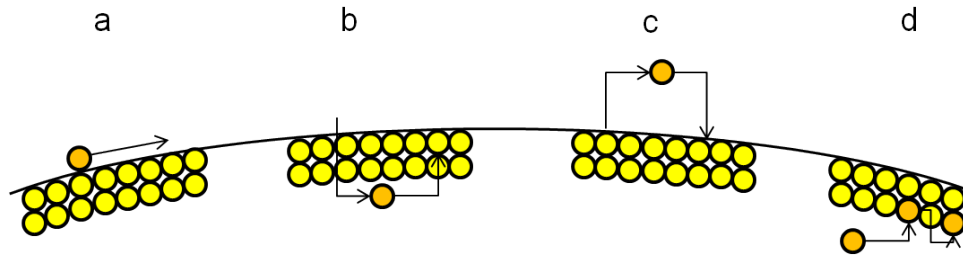


Fig. 4.3: Les différents modes de transport de la matière. a : diffusion de surface, b : diffusion en volume, c : évaporation, redéposition, d : diffusion dans le volume.

Mullins a montré que la diffusion de surface nécessite une faible température comparée à la température de fusion du matériau [47]. Dans notre cas, le silicium, la température de diffusion utilisée sera de l'ordre de 750°C comparée à la température de fusion de 1414°C .

Dans nos études nous étudions le démouillage d'une couche mince de Si ou Ge déposée sur une couche de SiO_2 .

Shklyaev et al, ont montré, à l'aide de mesures STM, que le dépôt de Ge sur un substrat de SiO_2 sur Si(111) conduit à la croissance d'îlots dont les caractéristiques dépendent de la température de dépôt [48].

Ils ont montré que le nombre d'îlots ainsi que le recouvrement de la surface étaient dépendant de la température de dépôt ainsi que du flux de Ge. Ils ont de plus montré que le nombre d'îlots sur la surface peut atteindre $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et que leurs tailles / densité dépendent de l'épaisseur nominale de Ge déposée.

En 2005, Yang et al, ont montré par microscopie électronique en basse énergie (LEEM), le démouillage d'un film ultra fin de silicium monocristallin [49] et l'organisation des gouttes sur la surface en temps réel pendant le démouillage. En utilisant le LEEM combiné à l'AFM, le RHEED et une série de simulations et de calculs, ils ont pu identifier et quantifier le démouillage du SOI. Les observations ont permis de définir le mécanisme de démouillage. Tout d'abord l'initiation qui est initiée par un petit défaut sur la surface, puis la rétraction du film qui est contrôlé par le déplacement de la matière. Ils ont montré que la cinétique de diffusion est directement contrôlée par le facettage des nanostructures qui présentent des facettes de type 311. En conséquence, le démouillage ne se propage que dans une seule des 4 directions cristallographiques de la surface ce qui est induit une mise en ordre des nanostructures créées. L'auto-organisation est donc contrôlée par l'anisotropie de surface, qui conduit à la formation prédominante de nano-objets ayant la même orientation.

En 2006, Konchenko et al, ont mesuré le confinement quantique dans des nano-

gouttes de Ge de 3 à 10 nm de diamètre préparées sur un substrat de Si(111) oxydé en surface. Ils ont mesuré la densité des gouttes par STM et ont trouvé une valeur en bon accord avec celle reportée préalablement par Shklyaeu et al en 1999 [48]. Ils ont pu observer le confinement quantique dans la bande de valence des nano-gouttes de Ge par spectroscopie photo électronique. Ils ont pu corrélérer les spectres obtenus en fonction du diamètre des gouttes avec les résultats théoriques reportés dans la littérature [50].

En effet, il avait été montré qu'au dessus d'une taille de quelques dizaine de nanomètres, il ne peut pas y avoir de confinement quantique [50]. Leurs résultats ont un rôle important dans la compréhension des différents niveaux électroniques dans les hétérostructures "gouttes Ge" sur Si [51] [52] [53] [54].

La même année, David T. Danielson a montré le démouillage de films ultra-minces de silicium cristallin (100) de 5 - 16 nm d'épaisseur, lors de recuits sous ultra-vide (Ultra High Vacuum, UHV) dans une gamme de température comprise entre 850°C et 1220°C [1]. Ces résultats ont montré, qu'un démouillage partiel apparaît à partir d'une température de 850°C pendant une durée de 30 minutes. Le démouillage observé a été schématisé en cinq étapes (Fig. 4.4).

Lors de ses expériences, D. Danielson, a observé un bourrelet en bord de front de démouillage ; ce bourrelet est lié au déplacement de la matière à la surface de l'oxyde, qui s'accumule sur l'extrémité des dendrites de démouillage. La création des gouttes à l'extrémité des dendrites est expliquée par la formation du bourrelet qui crée une instabilité. Lorsque les dendrites atteignent une hauteur critique, elles se fragmentent en gouttes (Fig. 4.5)

Les formes de démouillage sont aussi très caractéristiques, en effet il a été montré que le démouillage suivait les directions cristallines nominales de la couche qui démouille. Dans cette étude, les résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats des simulations de démouillage que l'on peut voir sur le tableau figure 4.6.

A. Dornel a aussi étudié le démouillage [55] de films minces (13 ± 2 nm) de silicium cristallin sur SiO₂, pour cela il a effectué des recuits afin d'observer les instabilités de surface et de les caractériser. Les résultats ont ensuite été confrontés à la modélisation du démouillage, en se basant sur un modèle physique : la diffusion de surface qui est définie comme la dérivée de l'énergie libre de Gibbs ζ .

$$\mu = \left(\frac{\delta \zeta}{\delta N} \right)_{T, \varepsilon}$$

avec N le nombre d'atomes, T la température et ε les déformations. On considère le

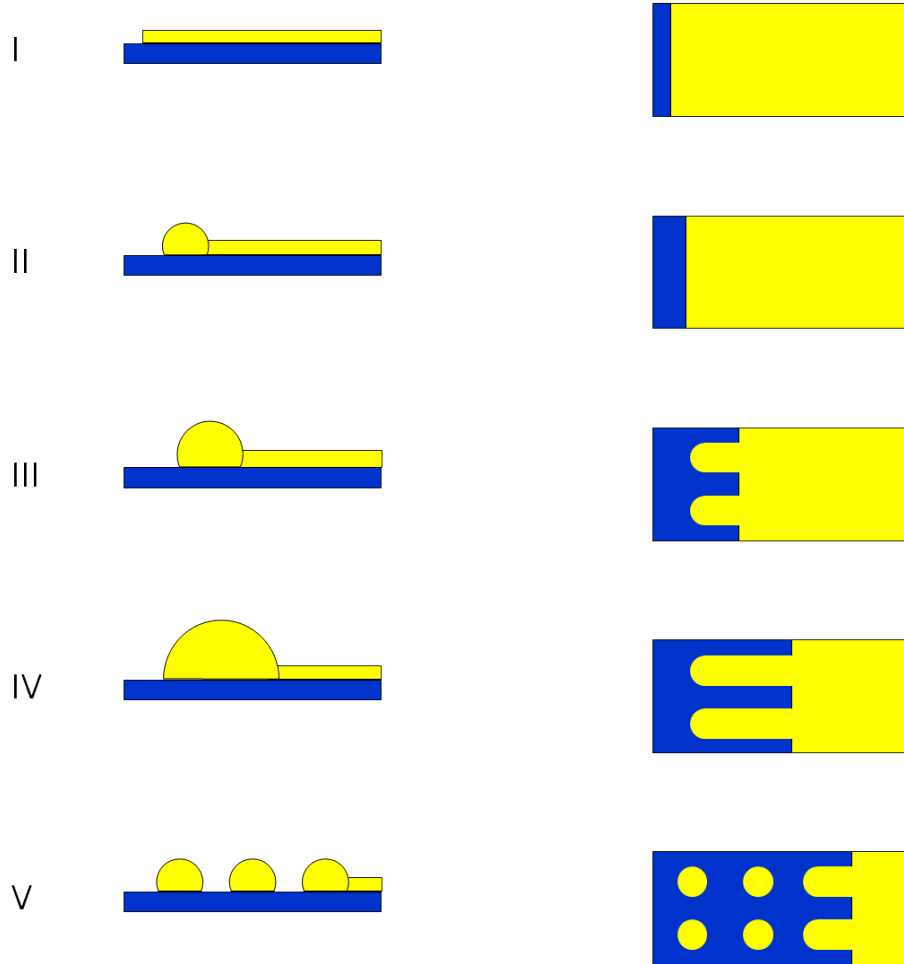


Fig. 4.4: Les cinq étapes de démouillage : I. : Début de contraction du film, II. : Début de formation du bourrelet, III. : Taille latérale critique atteinte, séparation en "doigts", IV. : Augmentation longitudinale de la taille des "doigts" jusqu'à atteindre la taille critique, V. : Taille critique des "doigts" atteinte, séparation en gouttes.

volume atomique constant, c'est-à-dire qu'aucun atome ne s'évapore de la surface, et de plus les contraintes sont négligées. Ces méthodes de calculs numériques pour le potentiel de diffusion de surface, en utilisant les lois naturelles de la physique, ont permis d'obtenir des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement.

Cela a permis de trouver une loi empirique sur le nombre de gouttes obtenues après le démouillage même si les différentes énergies de surface du système ne sont pas déterminées avec précision.

4.2.3 L'oxydation sèche par RTP (*Rapid Thermal processing*).

Dans les études sur le démouillage de films de silicium (ou germanium) sur oxyde, deux cas se sont présentés :

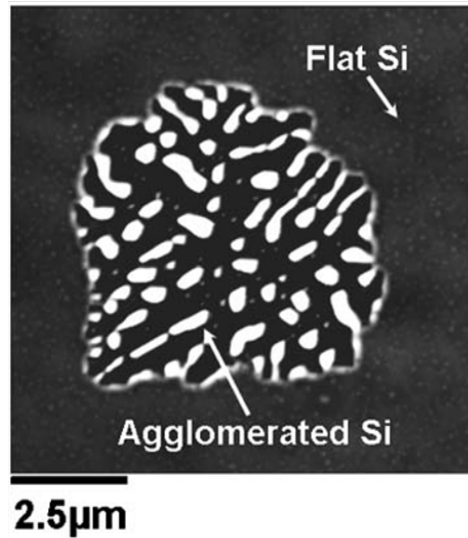


Fig. 4.5: "Étoiles" de démouillage, observées en microscopie électronique à balayage (MEB), obtenues après un recuit à 850°C pendant 30 minutes. Expérience de D. Danielson.

	Observations expérimentales	Modélisation surface-énergie
Nature de l'initiation du démouillage	Initiation aléatoire (si pas au bord)	Initiation hétérogène sur un défaut
	Initiation au bords (gravure contrôlée)	Les bords sont des zones préférentielles
Stabilité de l'agglomération	Zones gravées moins stables que les zones non gravées	Les bords sont très instables
	Surface de l'échantillon : plus le film de SOI est fin, plus l'instabilité est grande	Barrière de nucléation plus faible
	Bord de l'échantillon : plus le film de SOI est fin, plus l'instabilité est grande	La cinétique de propagation augmente avec la température
Morphologie de l'agglomération	Organisation du démouillage en îlots et "doigts"	Le modèle en cinq étapes explique la morphologie
	Taille des structures proportionnelles à l'épaisseur de Si	Les instabilités de Rayleigh sont proportionnelles à l'épaisseur de Si
	Agglomération indépendante de l'épaisseur de SiO ₂	L'épaisseur de SiO ₂ n'a pas d'influence

Fig. 4.6: Tableau comparatif des résultats obtenus de démouillage de SOI, expérimental - modélisation. [1]

1. Premier cas : Le démouillage d'un film cristallin, issu du procédé de fabrication Smart-CutTM (SOITEC), d'épaisseur comprise entre 8 nm et 10 nm. (Fig. 4.7.b)
2. Deuxième cas : Le démouillage d'un film amorphe, issu du dépôt par EJM (Epitaxie par Jet Moléculaire) ou procédé Smart-CutTM (SOITEC), d'épaisseur variable entre 0.3 et 5 nm pour les échantillons EJM et 8nm pour les échantillons SOITEC. (Fig. 4.7.a)

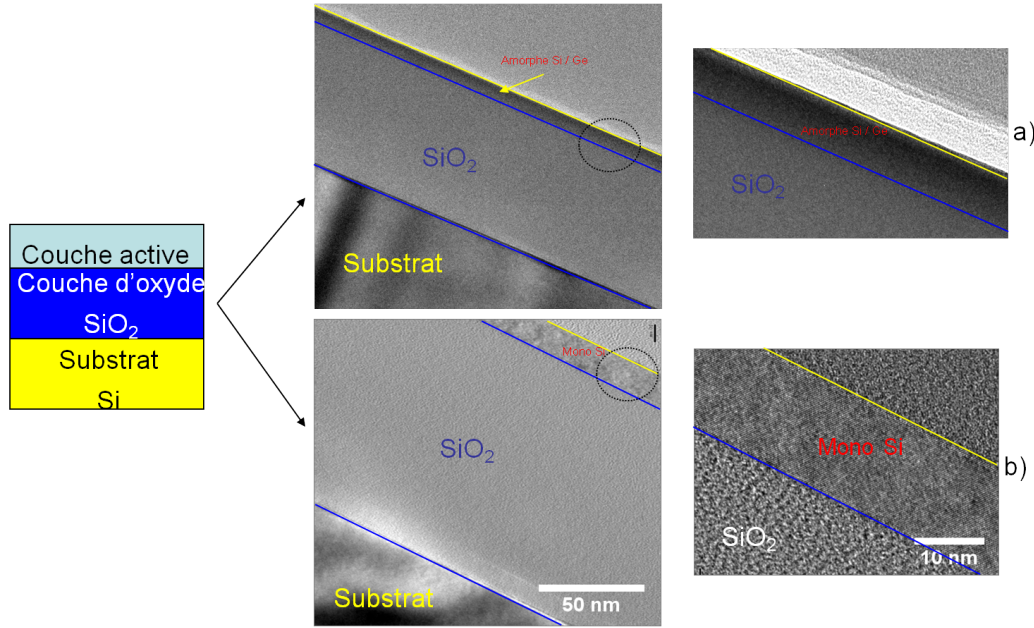


Fig. 4.7: Image MET : Échantillons de test pour le démouillage. a) Échantillon avec couche amorphe de Si ou de Ge sur SiO₂ 150 nm, effectué par EJM. b) Échantillon avec une couche de Si cristallin (100) (SOI) sur SiO₂ de 150 nm, effectué par Smart-Cut

Le protocole de fabrication d'une plaquette de SOI est expliqué sur le schéma figure 4.8.

Nous disposons d'un four RTP, qui contrairement au mode de chauffage de la chambre de croissance (chauffage radiatif par filament en face arrière), utilise des lampes halogènes. Ce four permet d'installer des échantillons ayant une taille allant jusqu'à huit pouces. Ce four permet, entre autres de :

1. Faire des recuits sous vide (10^{-6} Torr).
2. Faire des recuits sous atmosphère contrôlée (N₂).
3. Effectuer des oxydation thermiques par recuit sous atmosphère d'oxygène.

Les propriétés de ce type de four permettent d'obtenir des rampes de chauffage pouvant aller jusqu'à 150°C/s. Ceci permet d'effectuer des recuits thermiques (flashes) de très courte durée et à très haute température (jusqu'à 1300°C). Dans la plupart

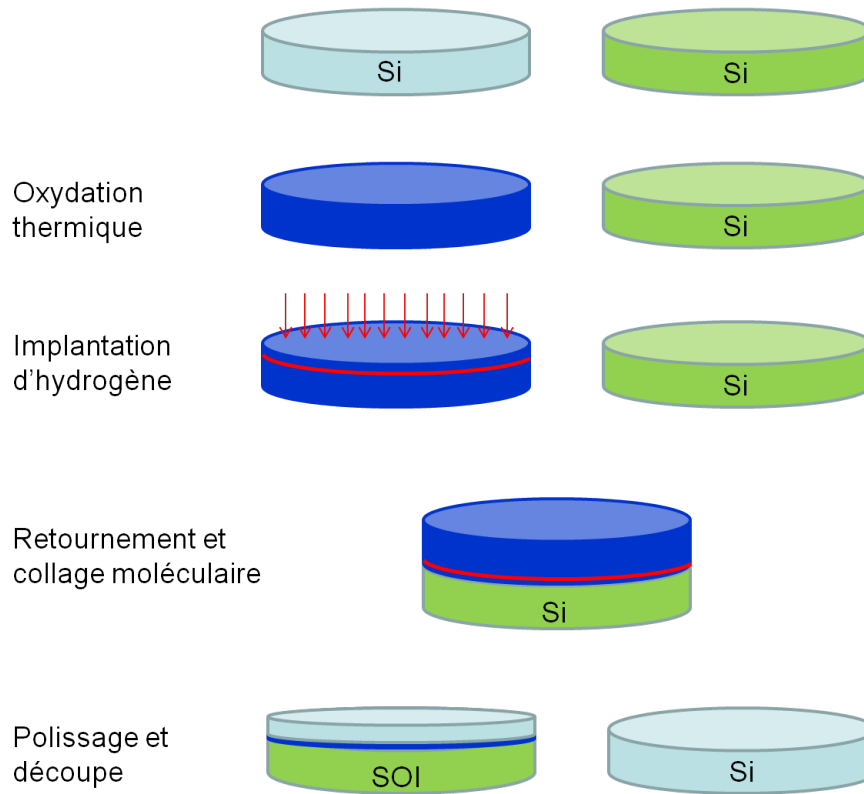


Fig. 4.8: Schéma du protocole de fabrication d'une plaquette de SOI par procédé Smart-CutTM.

des expériences effectuées, nous avons utilisé ce four en tant que four d'oxydation, donc sous atmosphère contrôlée d'oxygène.

Par la suite, le four RTP fut utilisé pour fabriquer des oxydes de SiO_2 sur différentes orientations de plaquette de Si, pour toutes les expériences de démouillages et de lithographie FIB. Le contrôle de l'épaisseur des oxydes, et la reproductibilité de ces derniers, a permis d'effectuer des expériences reproductibles sur la morphologie des couches déposées, tout en ayant la possibilité d'effectuer des analyses électriques, en possédant un oxyde isolant de bonne qualité électrique.

Le protocole d'oxydation a été effectué comme suit :

1. Nettoyage chimique des échantillons (élimination des contaminants hydrocarbonés).
2. Insertion de l'échantillon dans le four RTP.
3. Multiples cycles de pompage et d'injection de N_2 pour nettoyer l'enceinte avant toute oxydation.
4. Injection de O_2 après un cycle de pompage, pour remplir la chambre d'oxygène.
5. Montée en température et palier à 750°C pendant 10 s (pour éviter un dépassement de la température d'oxydation).

6. Montée finale à 1000°C pour effectuer l'oxydation. Dans les situations présentées dans ce travail, nous avons effectué les oxydations thermiques à 1000°C pendant 60 s pour obtenir 10 nm de SiO₂ toujours avec une injection de O₂.
7. Une fois le cycle d'oxydation terminé, saturation de la chambre avec du N₂ et refroidissement rapide pour stopper l'oxydation.

4.2.4 Germination et première étape

La germination des trous durant le démouillage est directement liée à l'état de surface de notre couche de silicium (ou germanium). En effet, les germes de démouillage apparaissent préférentiellement en lieu et place des défauts que l'on peut avoir sur une surface.

Ces défauts peuvent être de différentes natures :

1. Des résidus liés au nettoyage de la surface (résidus organiques), des poussières provenant de l'atmosphère,
2. Des défauts induits par lithographie ionique ou par lithographie électronique.

Comme on peut le constater sur la Figure 4.9.b), le démouillage d'une couche cristalline de Si(100) sur oxyde se propage selon les directions cristallines de ce dernier (image à comparer avec la figure 4.9.a) effectuée par Danielson). Nous avons observé un front de démouillage suivant les directions (110) et ($\bar{1}\bar{1}0$) ainsi qu'une orientation préférentielle de la disposition des gouttes de Si suivant les directions : (100), (110), (010) et ($\bar{1}\bar{1}0$).

Ces résultats sont en accord avec les observations de D. Danielson. Cependant lors de nos expériences, nous avons tenté d'observer la création des "bourrelet de démouillage", qui sont supposés être à l'origine de l'instabilité et donc de la formation de gouttes. Les observations des profils obtenus à partir d'image de microscopie à force atomique (MFA) sont présentés sur la (Fig. 4.10). Il est très clair que le front de démouillage est plat et ne présente aucun bourrelet. Les mesures ont été effectuées sur des zones démouillées petites ou très grandes, dans tous les cas elles (Fig.4.11) confirment l'absence de bourrelet de démouillage. Nous avons donc conclu que dans notre cas, la matière s'est redistribuée très rapidement sur de très grandes distances sur la surface et qu'il n'est donc pas possible d'observer d'amas de matière en bord de front de démouillage.

4.2.5 Propagation du front de démouillage

Comme nous l'avons vu précédemment un défaut peut être à l'origine du démouillage, comme le montre la Figure 4.12. Durant les études, différentes tempé-

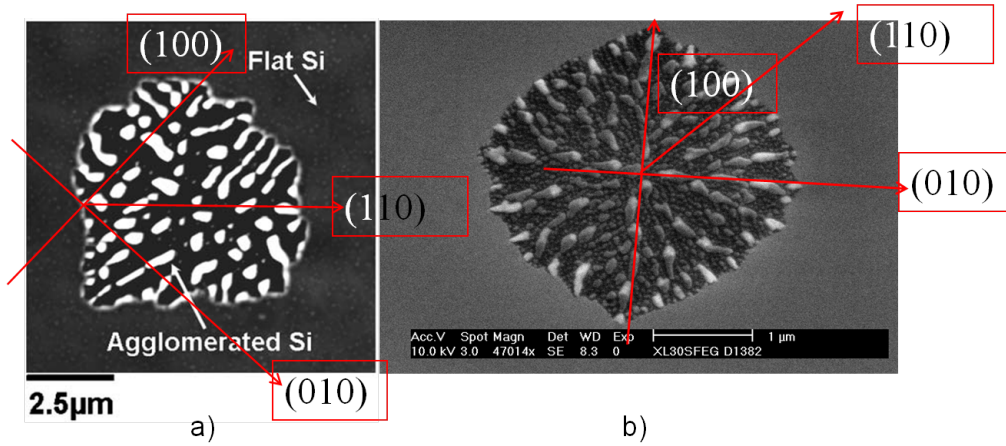


Fig. 4.9: Fronts de démouillage, d'une couche de 10 nm de Si (100) sur SiO_2 , dans les directions (100) et (110). a) Expérience de [ref Danielson], b) Expérience de [ref Amiard]

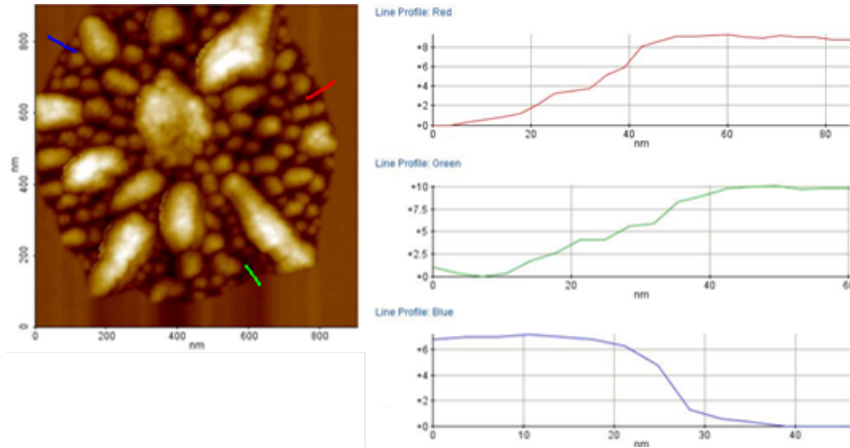


Fig. 4.10: Profil AFM de fronts de démouillage, d'une couche de 10 nm de Si (100) sur SiO_2 , dans les directions (100) et (110).

ratures ont été testées afin de éterminer les conditions optimales de démouillage (température, temps). En effet, l'augmentation de la température, accélère la vitesse de démouillage, mais implique aussi une perte de l'organisation des gouttes sur la surface de SiO_2 (Fig.4.13).

C'est en observant la forme de la zone démouillée à 900°C que nous avons décidé de baisser la température à 850°C pour le démouillage de films cristallins de Si. En effet, à 900°C , l'organisation des gouttes liée aux orientations cristallines disparaît complètement et la distribution des gouttes sur la surface devient aléatoire. Il en va de même avec les films de Si amorphe. Nous nous sommes basés sur les expériences d'E. Dornel durant sa thèse [55].

Ce dernier utilisait des substrats ayant une couche de Si amorphe (ou cristallin)

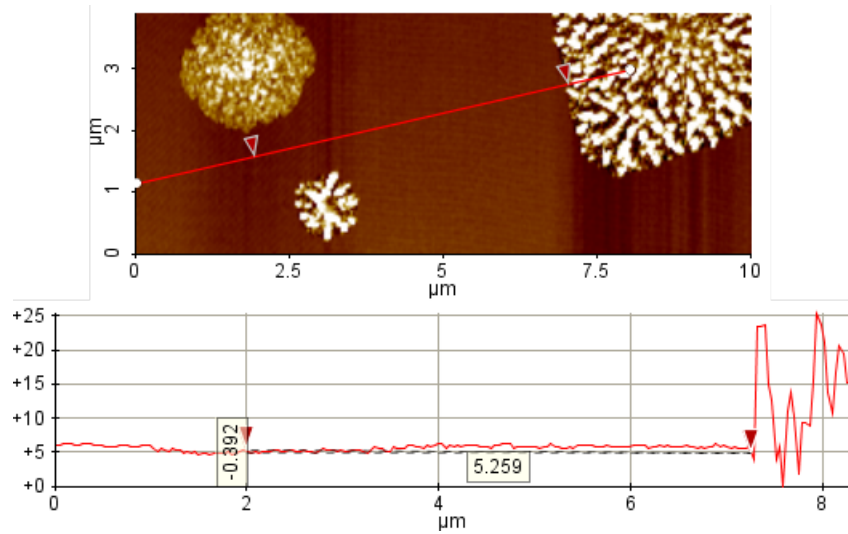


Fig. 4.11: Profil AFM d'un front de démouillage sur une grande distance, pour caractériser le bourrelet de démouillage.

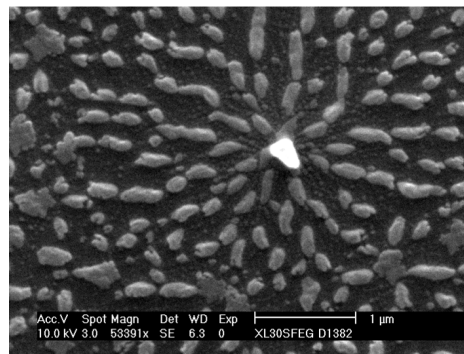


Fig. 4.12: Images MEB : Démouillage de Si cristallin à partir d'une impureté sur la surface de l'échantillon.

de 13 nm d'épaisseur (donc plus épaisses que les couches que nous avons étudiées). Pour ses études de démouillage, il effectuait des recuits à des températures comprises entre 900°C et 950°C.

Cette température (850°C) fut gardée pour tous les échantillons issus du procédé de fabrication Smart-cut. Pour les échantillons produits en intégralité sur place (par dépôt par EJM d'une couche amorphe), une température inférieure (700°C - 750°C) a été utilisée. En général la plupart des dépôts ont subi un recuit à 750°C pendant 30 minutes afin que le démouillage de la couche déposée se fasse.

Nous avons donc étudié la cinétique de démouillage de couches de SOI, en partant de la germination des trous jusqu'à l'obtention d'une couche totalement démouillée. en effectuant des démouillages à différentes températures et pour différents temps. Comme le montre la figure 4.14, nous pouvons résumer le démouillage en trois

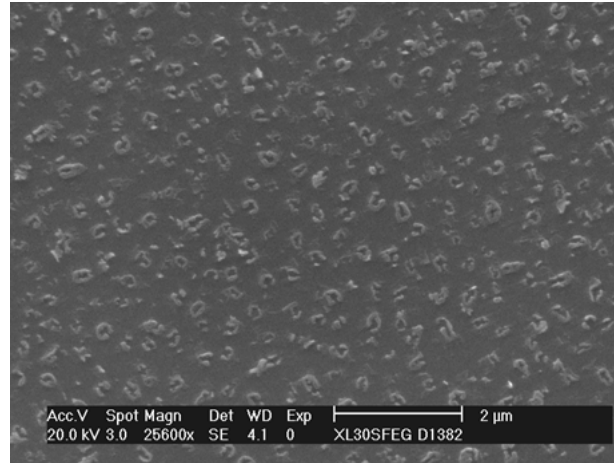


Fig. 4.13: Image MEB : Démouillage de Si cristallin à 900°C pendant 30 minutes.

grandes étapes :

1. Fig.4.14.a : Initiation du démouillage et formation de zones démouillées dont les bords sont orientés suivant les directions cristallographiques.
2. Fig.4.14.b : Propagation du front de démouillage le long des directions cristallographiques et élargissement des zones démouillées jusqu'à leur coalescence.
3. Fig.4.14.c : Démouillage total de la surface du substrat, toutes les zones démouillées ont coalescé, les gouttes se sont orientées et sont alignées suivant les directions cristallographiques.

Certaines zones spécifiques sont mises en évidence dans les prochaines images :

1. Fig.4.14.d : Le centre d'une zone démouillée où l'on peut apercevoir une goutte beaucoup plus grosse que les autres ; c'est à partir du centre de ces zones que la rétraction du film a débuté en suivant les directions cristallographiques.
2. Fig.4.14.e : Lorsque le recuit est effectué à plus haute température, l'organisation des gouttes sur le substrat disparaît.
3. Fig.4.14.f : et lorsque la température est vraiment trop élevée, l'oxyde désorbe de la surface.

Les quatre premières images de la figure 4.14 représentent des expériences qui ont été effectuées avec les mêmes paramètres de recuit.

En effet, le Si-amorphe n'ayant aucune direction cristalline, ce dernier démouille sans suivre aucune direction préférentielle. Les études sur le démouillage de Si et de Ge amorphe sur SiO_2 ont déjà été conduites dans l'équipe.

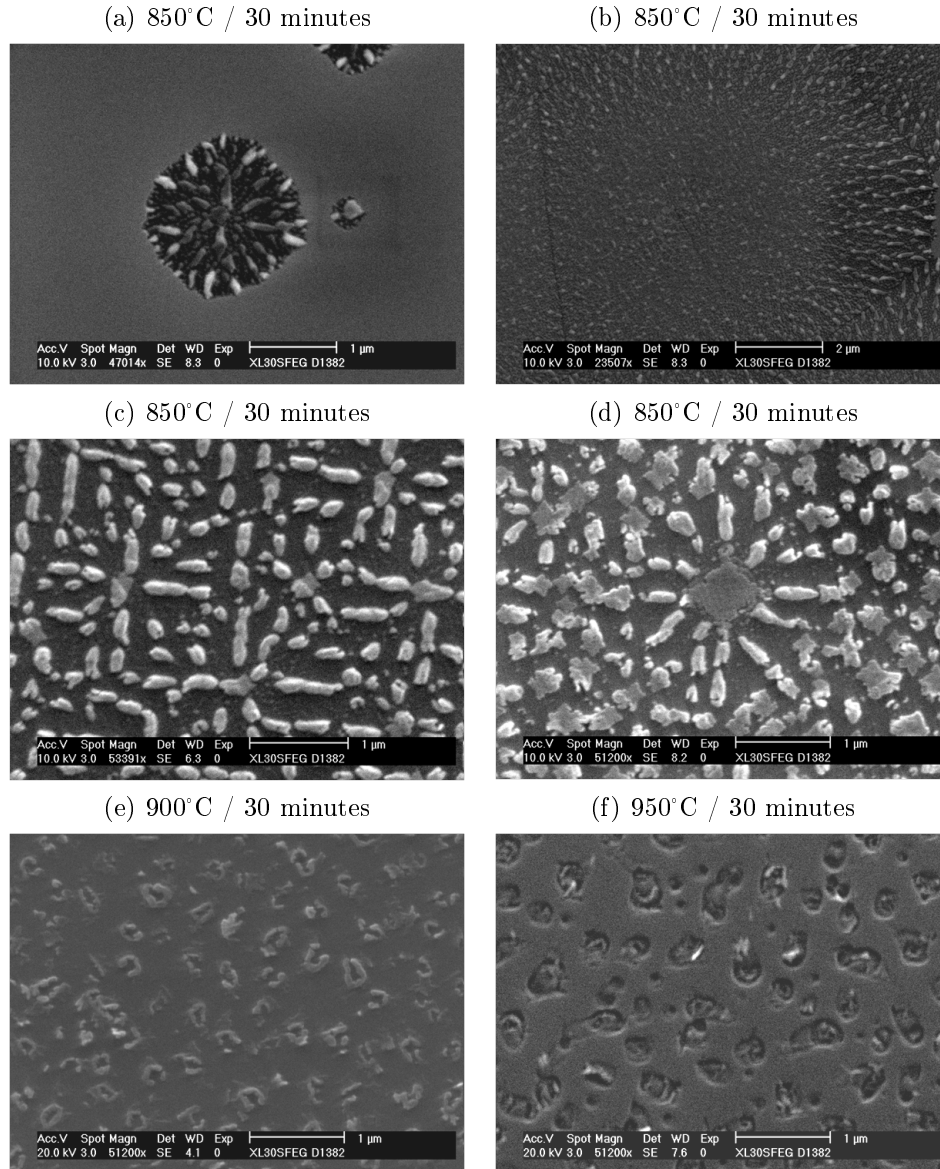


Fig. 4.14: Images MEB : Les trois grandes étapes du démouillage de wafer de SOI cristallin.

4.2.6 Les échantillons RTO.

La vitesse d'oxydation a été calibrée en mesurant les épaisseurs d'oxyde créées dans différentes conditions expérimentales par ellipsométrie, analyse électrique C(V) et par observation TEM en coupe. Nous avons retenu trois températures pour ces calibrations : 950°C, 1000°C et 1050°C.

Une fois les épaisseurs d'oxyde calibrées, nous avons pu procéder aux dépôts de Si ou Ge amorphe sur les couches de SiO₂. Après introduction de l'échantillon dans la chambre de croissance, via une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (azote) et différents sas permettant d'obtenir des vides de plus en plus propres jusqu'au vide de la chambre de croissance, nous avons déposé les différentes couches.

Une procédure bien précise et bien contrôlée a été mise en place afin d'assurer une grande qualité et reproductibilité des échantillons. Après introduction de l'échantillon, les parois cryogéniques sont refroidies pour augmenter la qualité du vide (piège cryogénique), un flash thermique de la surface de SiO_2 est effectué à 750°C pendant une durée de 30 minutes, température qui permet de désorber les impuretés qui se sont déposées sur la surface pendant le transfert du four d'oxydation à la chambre de croissance.

Cette température, est suffisamment basse pour éviter la désorption de l'oxyde de la surface de Si ; en effet, la température de désorption du SiO_2 est de 950°C (Fig4.14.f).

Une fois ce flash terminé, il est nécessaire d'attendre une heure que l'échantillon redescende à température ambiante afin d'effectuer le dépôt de matériau. Ceci est très important dans le cas du Ge, par exemple, qui ne se dépose pas de façon homogène sur la surface de SiO_2 , si le substrat n'est pas à température ambiante.

Une fois la température ambiante atteinte nous pouvons procéder au dépôt de Ge amorphe sur la surface. Pour vérifier l'homogénéité du dépôt nous avons procédé à des observations TEM, comme le montre la Fig.4.15. Comme nous pouvons l'observer sur la coupe TEM, l'épaisseur déposée est très homogène et très régulière.

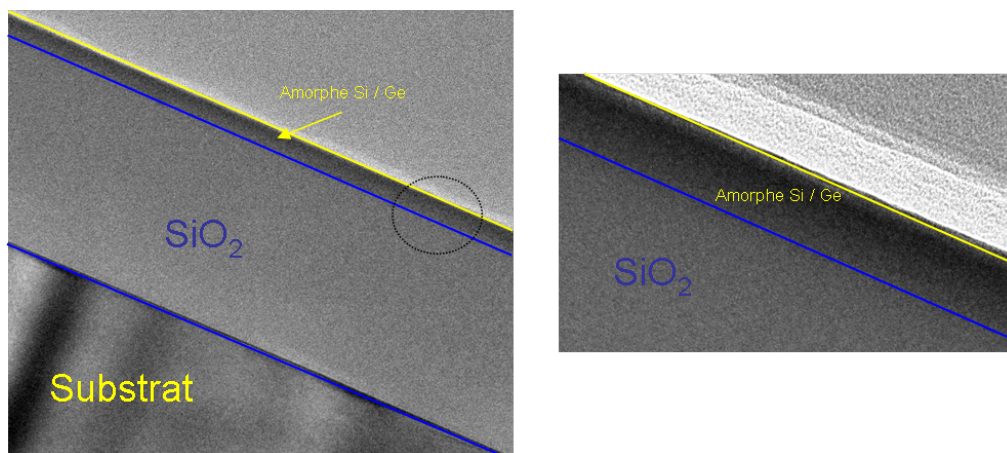


Fig. 4.15: Observation TEM en vue transverse d'un échantillon de Ge amorphe sur SiO_2 avant démouillage.

La dernière étape effectuée est le démouillage ; pour cela nous effectuons un recuit à 750°C pendant 30 minutes de l'échantillon in situ dans la chambre de croissance. Ce recuit est suivi par RHEED, afin de mesurer l'évolution de la structure et la cristallinité de la couche.

Au départ, la couche amorphe de Ge (ou de Si), produit par RHEED (Fig.4.16), un fond diffus. Au cours du démouillage, nous pouvons observer la formation d'anneaux de diffraction sur l'écran qui indiquent la formation d'agréas cristallins

orientés dans toutes les directions à la surface de l'échantillon.

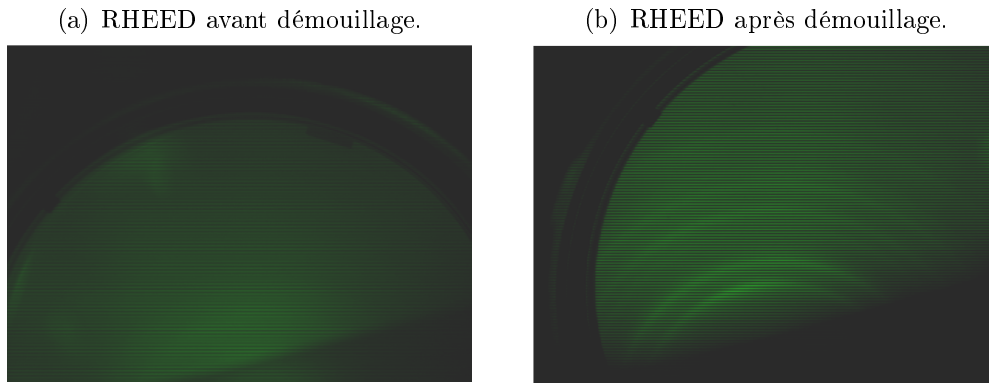


Fig. 4.16: Image de diffraction RHEED d'une couche de Ge sur SiO_2 , (a) avant recuit (amorphe), (b) après recuit (cristalline).

Après avoir obtenu le cliché de diffraction montrant la présence de nano-gouttes désorientées à la surface des échantillons, nous avons caractérisé par AFM et TEM, les différents échantillons. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.4.17, nous avons la présence de nano-cristaux à la surface, ce qui confirme l'observation RHEED faite précédemment.

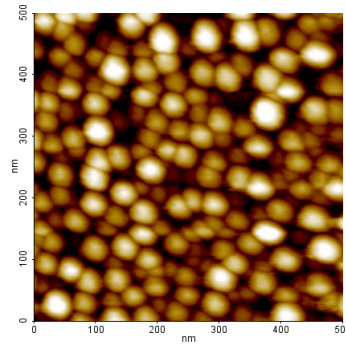


Fig. 4.17: Image AFM d'une couche de 2 nm de Ge démouillée et cristallisée à 750°C pendant 30 minutes.

En effet, les nano-cristaux se formant sur une couche d'oxyde qui ne possède pas d'orientation cristalline (SiO_2), prennent des orientations aléatoires sur la surface, d'où l'aspect sous forme d'anneaux du cliché RHEED.

Pour finir la caractérisation structurale de ces gouttes, nous avons procédé à des analyses TEM en vue en coupe des échantillons. Pour ces observations nous avons étudié des échantillons possédant des nano-gouttes avec des tailles moyennes qui évoluent en fonction de l'épaisseur de Ge amorphe déposée initialement.

Pour observer l'évolution de la taille des gouttes, nous avons effectué une série d'échantillons en variant un seul paramètre : l'épaisseur de la couche amorphe

déposée (de 0,5 nm à 10 nm). Ces échantillons ont été démouillés et observés par TEM.

La Fig.4.18 présente trois vues TEM en coupe des différents échantillons.

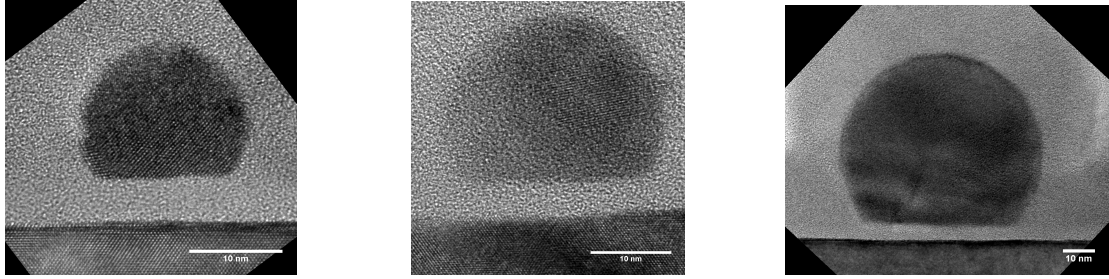


Fig. 4.18: Image TEM en coupe transversale d'échantillons de nano-gouttes de Ge après démouillage d'une couche amorphe de : 2 nm, 3 nm, 10nm.

Comme nous pouvons le constater, les gouttes de petites tailles (inférieur à 10 nm) sont mono-cristallines, contrairement aux gouttes de grandes tailles qui sont poly-cristallines.

4.2.7 Influence de la lithographie FIB sur le démouillage.

Ce démouillage, d'une couche amorphe, est totalement aléatoire.

Pour contrer cet ordre aléatoire, l'idée de créer des défauts organisés sur la surface de SiO₂ puisque, comme nous l'avons vu précédemment, certains types de défauts sont susceptibles d'initier le démouillage [4] [3] [56]. Durant ses études, A. Karmous, développa un procédé FIB, utilisant des ions Ga, dont le but était de créer des sites préférentiels de nucléation des nano-gouttes de Ge (Fig.4.19).

Les images AFM de la figure 4.20, montre l'influence d'un motif FIB sur le démouillage de Ge sur SiO₂. La figure a) représente une vue du motif FIB, la figure b) montre le démouillage hors de la zone gravée, et la figure c) montre le démouillage sur la zone avec le motif FIB. On distingue très clairement l'arrangement des nano-gouttes de Ge avec la gravure FIB.

Les résultats ont démontré un bon arrangement des nano-gouttes sur la surface, cependant, la position des gouttes en fonction de la position des motifs FIB n'a pas pu être déterminée puisqu'il n'était pas possible d'observer les trous par AFM après le démouillage du Ge. De plus, dans cette étude, on a pu constater que la taille des gouttes (et donc l'épaisseur de Ge amorphe déposée) était un paramètre important dans l'homogénéité de la taille des nano-objets.

Optimisation du faisceau FIB.

Dans cette partie nous avons étudié l'optimisation du faisceau FIB Ga⁺ pour graver le substrat. L'utilisation d'autres ions tel que Au⁺ et Si⁺ sera expliquée dans

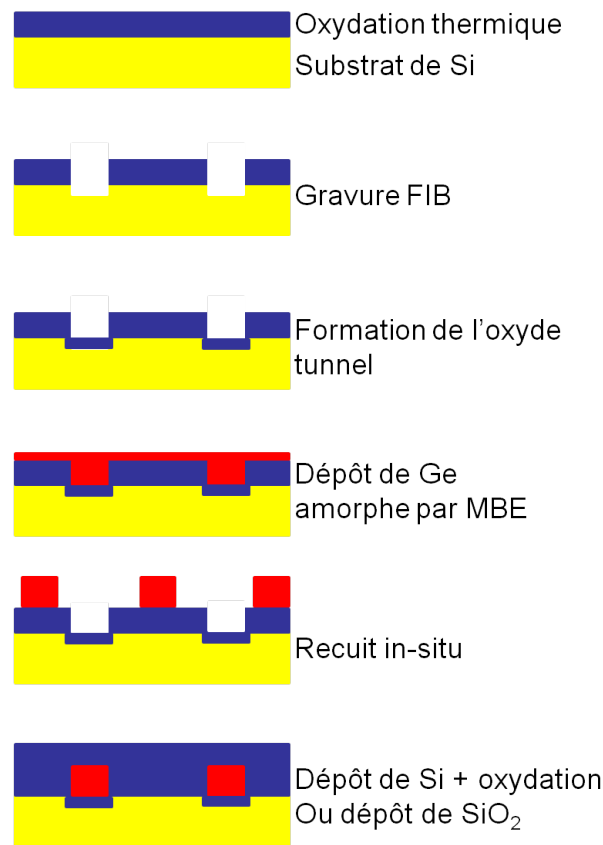


Fig. 4.19: Procédé expérimental utilisé par A. Karmous durant ses travaux de thèse.

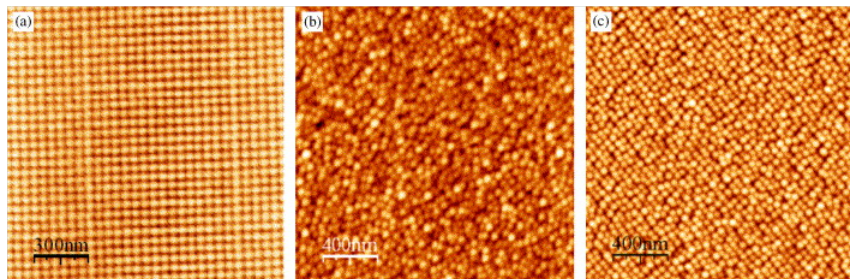


Fig. 4.20: Image AFM des motifs FIB gravés sur SiO_2 , a) avant le dépôt de Ge, b) hors de la zone gravée après le démouillage, c) sur la zone gravée après le démouillage.

le chapitre suivant.

Après la suppression de l'astigmatisme (trous de forme parfaitement circulaire), le travail s'est porté sur l'augmentation de la densité des motifs en jouant sur la diminution de leur diamètre. Pour cela nous avons diminué le courant d'émission ainsi que la dose utilisée par trou (et donc la profondeur des trous), tout en diminuant la distance entre deux trous. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.21, cela permet d'augmenter la densité des trous d'un facteur 25 et leur diamètre d'un

facteur 3 (pour passer de 36 trous / μm^2 à 900 trous) / μm^2 (Fig.4.21).

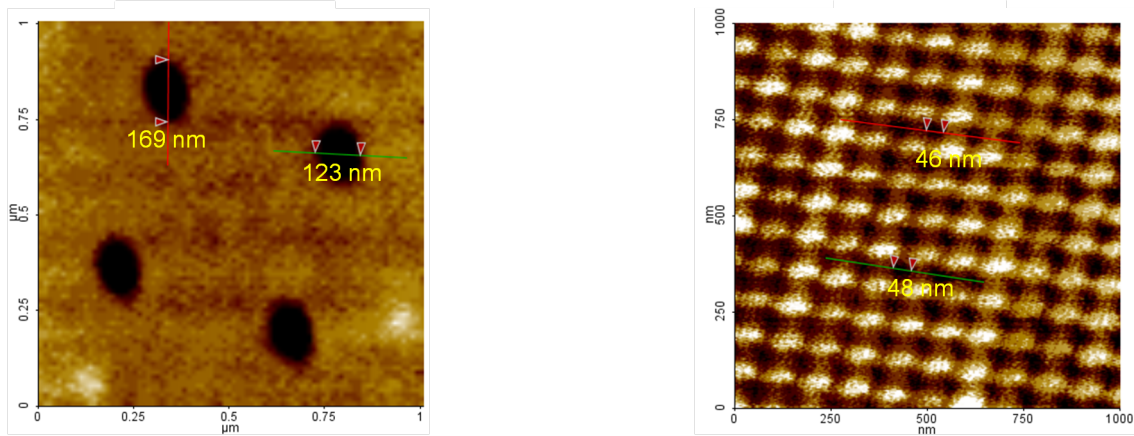


Fig. 4.21: Diminution du diamètre des trous d'un facteur trois et augmentation de la densité par 25.

En plus de ces modifications nous avons effectué des nettoyages chimiques HCl pour retirer le re-dépôt de Ga à la surface du SiO_2 . ce qui n'entraîne aucune influence sur la géométrie des gouttes.

Dépôt de Ge amorphe sur les gravures FIB.

L'étape suivante de mon travail a été consacrée au démouillage de Ge amorphe déposé par MBE sur les gravures FIB. En se basant sur le démouillage de Ge amorphe sans gravure FIB, nous avons utilisé les mêmes paramètres que ceux utilisés sans motifs.

C'est-à-dire :

1. Dépôt amorphe de Ge à température ambiante par EJM.
2. Recuit à 750°C pendant 30 minutes avec suivi RHEED.

Après avoir trouvé les bons paramètres de gravure nous avons obtenu un arrangement des nano-gouttes de germanium. Par exemple, avec une périodicité de 100 nm et une profondeur de 25 nm (Fig.4.22), ou encore avec la même périodicité mais avec une profondeur de 30 nm (Fig.4.23).

Pour obtenir une bonne périodicité des gouttes en bords de motifs, il faut prendre en compte le diamètre qu'auront les gouttes après le démouillage. C'est pour cela qu'il est nécessaire de faire varier l'épaisseur de Ge déposée en fonction de la périodicité des trous.

En augmentant la quantité de Ge déposé (7 nm), pour que la taille des gouttes se rapprochent plus de la périodicité des trous, nous obtenons une meilleur organisation des gouttes, avec beaucoup moins de petites gouttes situées entre les grosses (Fig.4.24).

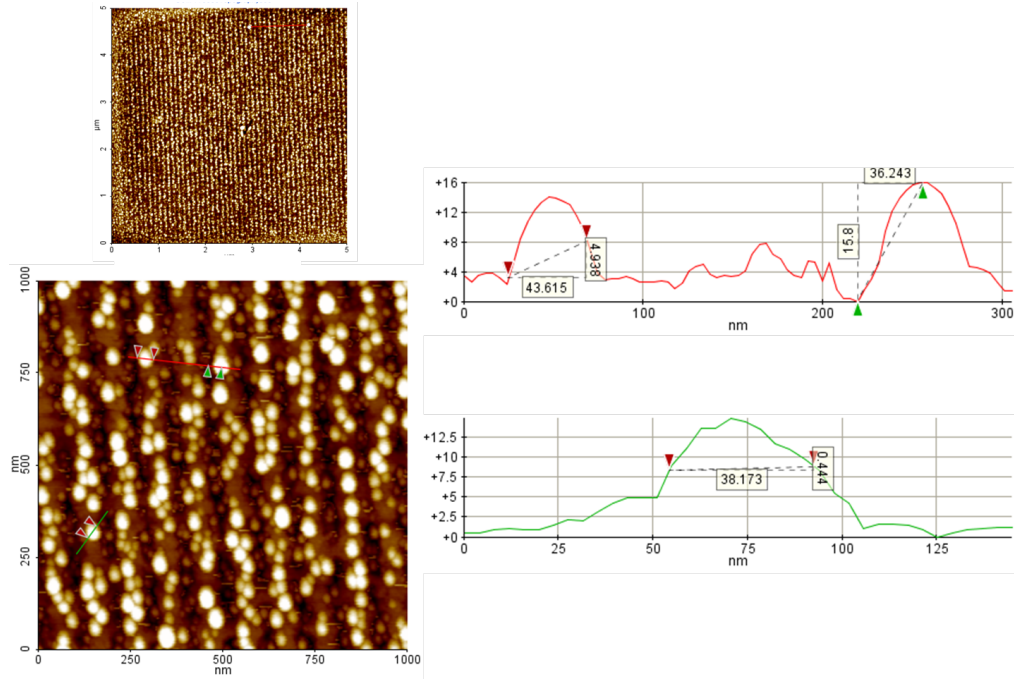


Fig. 4.22: Image AFM d'une surface gravée par FIB après un dépôt de 1 nm de Ge amorphe par MBE, recuit à 750°C (profondeur 25 nm, périodicité 100 nm).

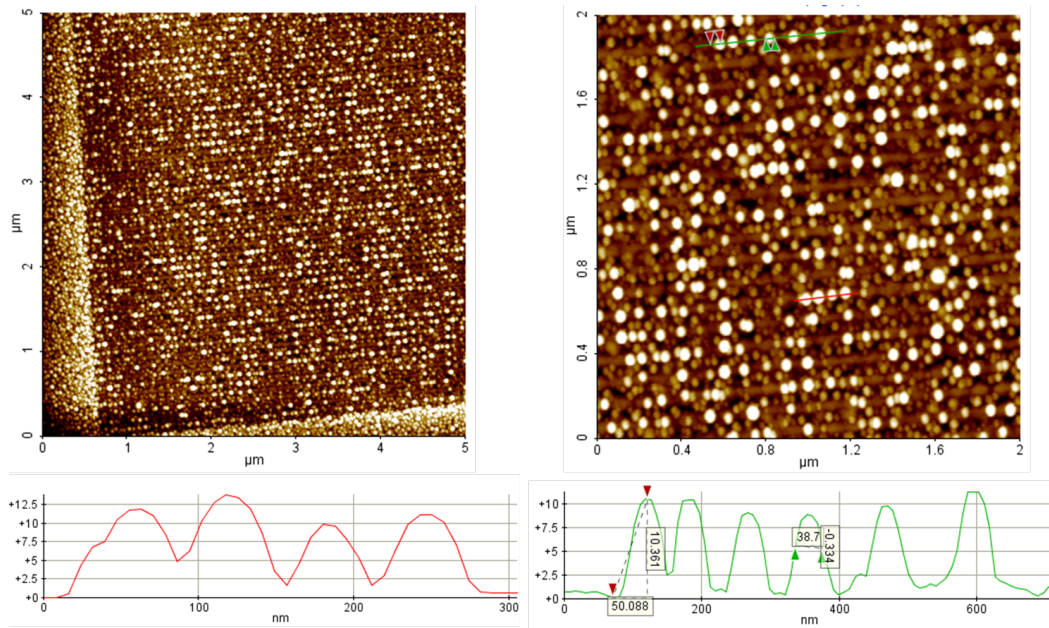


Fig. 4.23: Image AFM d'une surface gravée par FIB après un dépôt de 1 nm de Ge amorphe par MBE, recuit à 750°C (profondeur 30 nm, périodicité 100 nm).

La principale limitation de cette technique reste la complexité du nettoyage chimique nécessaire pour éliminer toute pollution occasionnée par la gravure FIB utilisant des ions Ga^+ qui requiert différents cycles de nettoyages chimiques. On re-

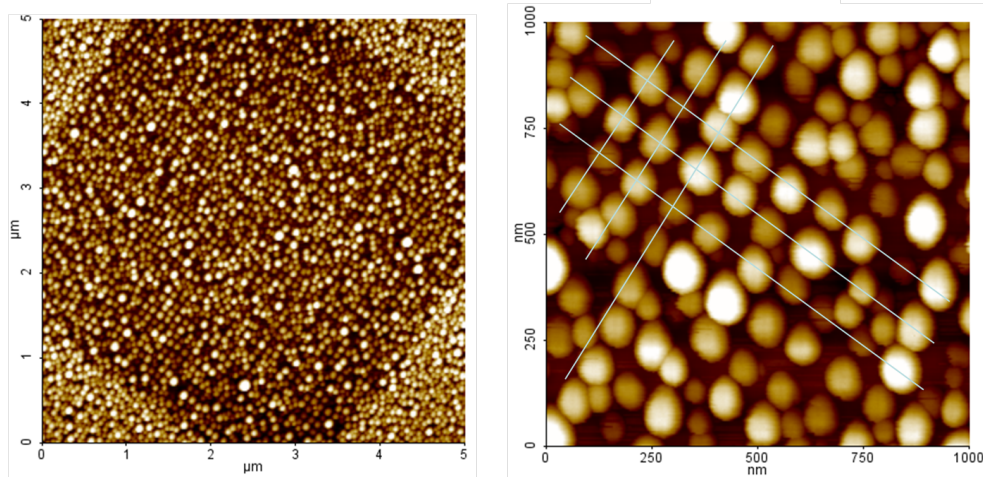


Fig. 4.24: Image AFM d'une surface gravée par FIB après un dépôt de 7 nm de Ge amorphe par MBE, recuit à 750°C (profondeur 20 nm, périodicité 100 nm).

marque que plus la corrélation entre la périodicité des trous et la quantité de matière est importante, plus l'organisation de nos nano-objets est bonne.

4.3 Dopage Magnétique - Nano-Aimants (Spintronique)

La spintronique est un des domaines de recherche les plus excitants à ce jour pour leurs applications en nanotechnologie. ce domaine devient en effet de plus en plus important dans la vie de tous les jours. Les dispositifs basés sur la spintronique, combinant les avantages des matériaux magnétiques et semi-conducteurs, jouent un rôle important dans l'augmentation fulgurante du stockage de données, de la micro-électronique, les capteurs, l'informatique quantique et applications bio-médicales.

L'utilisation de semi-conducteurs pour les applications de spintronique (où le spin en plus de la charge peut être manipulé pour modifier les propriétés électroniques) a plusieurs avantages. Tout d'abord, l'intégration de la spintronique avec la technologie des semiconducteurs traditionnelle permet l'emploi de semi-conducteurs (plutôt que les métaux) comme moyen de contrôle de spin. Deuxièmement, les semi-conducteurs sont des matériaux polyvalents, en raison de leurs propriétés électriques et des caractéristiques magnétiques.

En permettant le contrôle actif et la manipulation du spin et de la charge électrique, aussi bien par champs magnétiques, électriques ainsi que par la lumière, la spintronique deviendra intégrable dans les technologies magnétiques et optoélectroniques.

Généralement un semi-conducteur magnétique peut être communément utilisé de trois manières différentes :

1. Par injection de spin dans le semiconducteur
2. Par stockage de spin, manipulation ou transfert
3. Par détection de spin

L'injection de spin fut accomplie pour la première fois en 1984 Par Meier et al [57], en illuminant un semi-conducteur avec une lumière polarisée. L'injection de spin par courant fut quant à elle prédite en théorie au début des années 70 [58], mais seulement réalisée pour un semi-conducteur magnétique à la fin des années 90, [59]. Après les premières démonstrations d'injection de spin dans les semi-conducteurs intrinsèques de GaAs [60], le domaine de la spintronique a attiré plus de chercheurs. Les recherches dans ce domaine s'orientent vers différents axes :

1. Filtre de spin à l'aide d'hétérostructures
2. Détecteur de spins polarisés
3. Diodes à résonance tunnel
4. Diodes magnétiques unipolaires
5. Diodes magnétiques bipolaires
6. Ou encore en tant que transistor magnétique

4.3.1 Diluted Magnetic Semiconductors III-V

Les ions utilisés dans la micro-électronique sont les dopants du silicium, éléments de la colonne III et V, le bore ou encore le phosphore et l'arsenic. Dans notre cas, cette étude s'est portée sur le dopage magnétique des semi-conducteurs et sur la formation de réseaux bi-dimensionnels de nano-magnets. Jusqu'alors le dopage de semi-conducteurs était de type électrique. En implantant des espèces donneuses ou acceptuses d'électrons, on modifie le comportement électrique du silicium. Il était donc possible d'utiliser une logique binaire avec les semi-conducteurs : un état passant et un état bloqué. Le magnétisme dans la micro-électronique était déjà utilisé pour le stockage d'information (disque dur), dans le spin de l'électron des matériaux ferromagnétiques.

C'est en cela qu'il était naturel de se poser la question d'utiliser la charge et le spin de l'électron en parallèle, pour augmenter les capacités de l'électronique actuelle. Cependant, les éléments utilisés dans la micro-électronique actuellement (Si, GaAs) ne sont ni magnétiques ni ne contiennent d'ions magnétiques. De plus les structures

cristallines des espèces magnétiques sont très différentes des structures cristallines des semi-conducteurs, ce qui rend ces matériaux incompatibles.

Tout comme le dopage électrique des semi-conducteurs, un dopage de type magnétique peut être envisagé dans le but de rendre un semi-conducteur magnétique. Cette catégorie de semi-conducteur est appelé Diluted Magnetic Semiconductors (DMS). Dans un premier temps les études menées sur les semi-conducteurs magnétiques se concentraient autour des semi-conducteurs II-VI comme le CdTe ou encore le ZnSe, pour la simple raison que le nombre de liaisons pendantes du semi-conducteur correspondait à celle de la plupart des ions magnétiques comme le Mn. Cependant le point le plus négatif dans l'utilisation des semi-conducteurs II-VI était le dopage électrique (n ou p), en effet ce dopage étant très difficile à réaliser, ces matériaux sont très peu utilisés pour des applications micro-électroniques.

Pour une meilleure compatibilité avec l'électronique actuelle, les recherches se sont orientées vers le dopage magnétique de semi-conducteurs III-V tel que le GaAs, déjà grandement utilisé dans les appareils électroniques et opto-électroniques [61].

Tout comme le dopage conventionnel, le dopage magnétique se heurte au problème de solubilité du dopant dans le matériau massif (par exemple dans le silicium) et inversement, la quantité de dopants magnétique joue un rôle important pour ses propriétés magnétiques. Les techniques conventionnelles de dopage ne sont donc pas appropriées pour ce type de composant.

L'utilisation de la croissance par épitaxie par jet moléculaire devient donc un des rares moyens permettant d'augmenter la concentration maximale de dopant magnétique incorporée et électriquement actif en co-déposant le semi-conducteur et l'élément dopant (magnétique dans ce cas). Dans le cas des semi-conducteurs III-V, les chercheurs utilisent l'arséniure de gallium (GaAs) et le manganèse (Mn) comme dopant magnétique.

Comme nous pouvons l'observer sur le diagramme de température du GaAs en fonction de la concentration de Mn (Fig. 4.25), les paramètres de croissance du semi-conducteur magnétique sont très importants et en particulier la température de croissance. En effet, comme nous pouvons l'observer sur le graphique, une température de croissance supérieure à 300°C entraînerait la formation d'un précipité de MnAs, ce qui aurait un fort impact négatif sur le DMS.

Ces agrégats de MnAs seront distribués aléatoirement dans la couche de (GaMn)As, ce qui impliquera une in-homogénéité de l'effet magnétique dans cette couche. Une série d'études systématiques a permis aux chercheurs de définir une température de croissance de 250°C pour se prévenir de la formation de MnAs et ainsi d'avoir une couche homogène de (GaMn)As.

Dans la poursuite des études sur les DMS, l'année suivante Y. Ohno fabriqua une cellule permettant l'injection de spin (Fig. 4.26) [61].

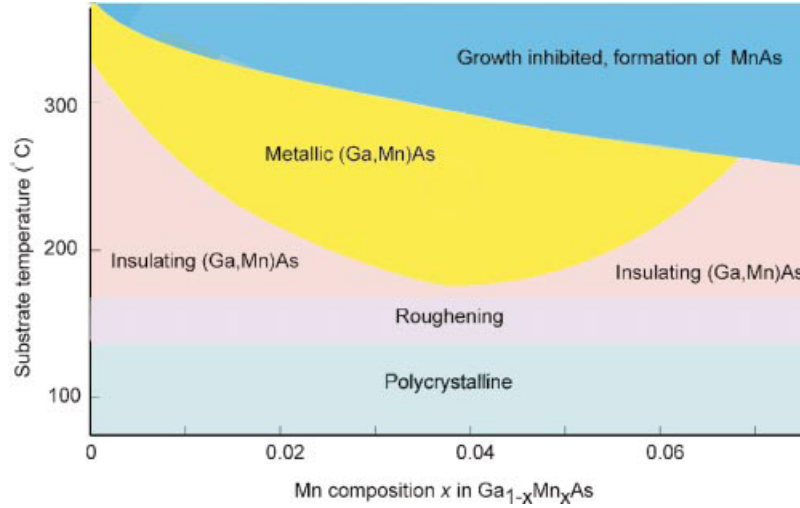


Fig. 4.25: Diagramme de phase montrant la relation entre la température de croissance du (Ga,Mn)As et l'incorporation de Mn.

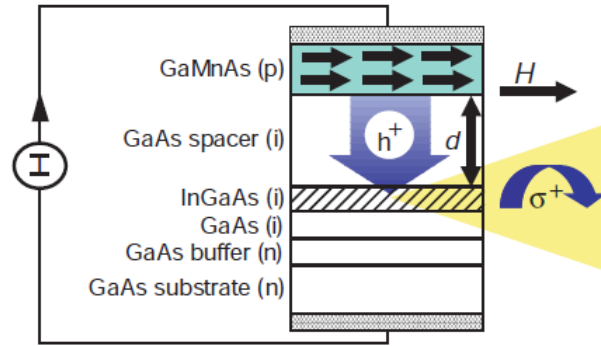


Fig. 4.26: Cellule d'injection de spin fabriquée par épitaxie par jet moléculaire à base de GaAs.

Cette cellule montra une réponse magnétique, en dessous de la température de curie ($T=31$ K). Etant donné que cette réponse présentait un hystérésis, cela confirma l'état ferromagnétique de la couche de (Ga,Mn)As. Couche qui est paramagnétique au-delà de 52 K. Ces résultats furent confirmés par des échantillons témoins n'ayant aucun élément magnétique déposé durant la croissance.

4.3.2 Dopage Magnétique.

Une partie de mes études s'est portée sur le développement de procédés d'incorporation des dopants pour créer des DMS utilisant les éléments semi-conducteurs de la colonne IV du tableau périodique des éléments. Dans notre cas nous nous sommes concentrés sur l'incorporation du Mn dans une matrice de Ge.

4.3.3 L'approche descendante (Top-Down).

Le procédé a consisté à utiliser un implanteur d'ion Mn, afin de doper une couche continue ou des gouttes de Ge. Comme son nom l'indique, l'implantation ionique est un procédé utilisé pour introduire des ions d'une certaine espèce dans un autre matériau. Dans la micro-électronique, cette technique est utilisée pour introduire des dopants dans le silicium en vue de changer ses propriétés électroniques. Lors des implantations, il se crée des défauts dans la structure du silicium, pour éliminer ces défauts il est nécessaire de faire des recuits à haute température. Comme nous l'avons vu dans le cas du démouillage, ces recuits peuvent, le cas échéant, modifier la structure des couches minces.

Nous avons donc préparé des échantillons spécifiques pour ce type d'expériences et nous avons développé un protocole expérimental permettant de fabriquer une base commune pour tous les échantillons.

La fabrication de ces structures modèles a suivi l'approche montante.

Nous avons tout d'abord effectué une oxydation sèche des échantillons par RTO. Ainsi une couche de 10 nm d'oxyde fut créée à la surface de silicium (60" à 1000°C). Nous avons ensuite introduit les échantillons dans le bâti EJM afin d'y effectuer un premier recuit à 750°C permettant de désorber les impuretés présentes à la surface. Nous avons ensuite déposé 5 nm de Ge amorphe (@-Ge) sur l'oxyde à température ambiante, pour s'affranchir de tout déplacement de matière sur le SiO₂ qui serait dû à la diffusion de surface sur ce dernier. Nous nous sommes ensuite focalisés sur deux séries d'expériences :

1. Implantation de la couche continue de Ge amorphe.
2. Implantation des nano-gouttes après démouillage de la couche amorphe .

Un dépôt de SiO₂ fut ensuite effectué sur les échantillons afin de créer une couche d'oxyde sacrificielle à travers laquelle sont implantés les ions Mn (Fig. 4.27).

A la suite du dépôt de SiO₂, les échantillons furent observés MET et analysés par spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-Ray) qui permet de vérifier quelles sont les espèces chimiques présentes dans les échantillons (Fig. 4.28).

Cette technique permet de détecter les rayons-X émis par l'échantillon pendant le bombardement électronique du MET. Ce rayonnement X est par la suite analysé. L'énergie des rayons-x dépend de la nature chimique de l'élément émetteur. Il est donc possible par la suite de connaître la nature chimique de la surface balayée par le faisceau d'électron.

Les étapes initiales des échantillons étant sensiblement identiques (oxydation en parallèle, et même épaisseur de Ge amorphe déposée), nous les avons traitées en parallèle, cependant pour permettre une meilleure compréhension des résultats, nous

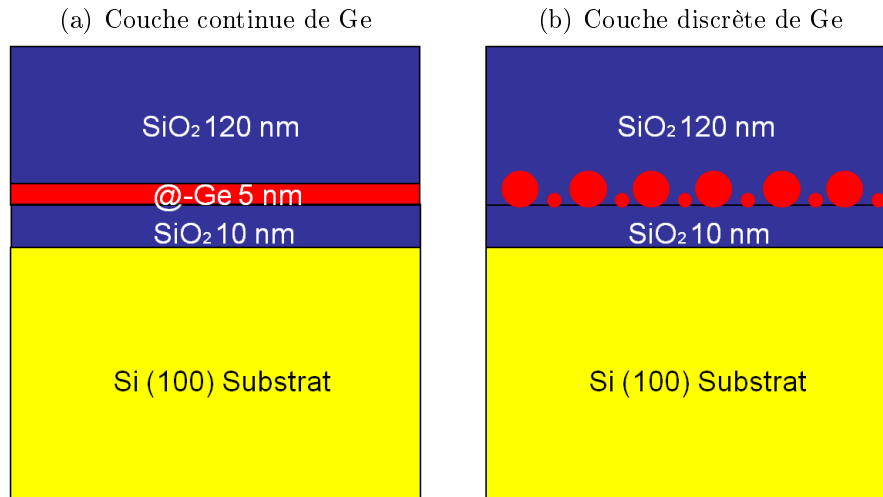


Fig. 4.27: Schéma des échantillons avant élaboration.

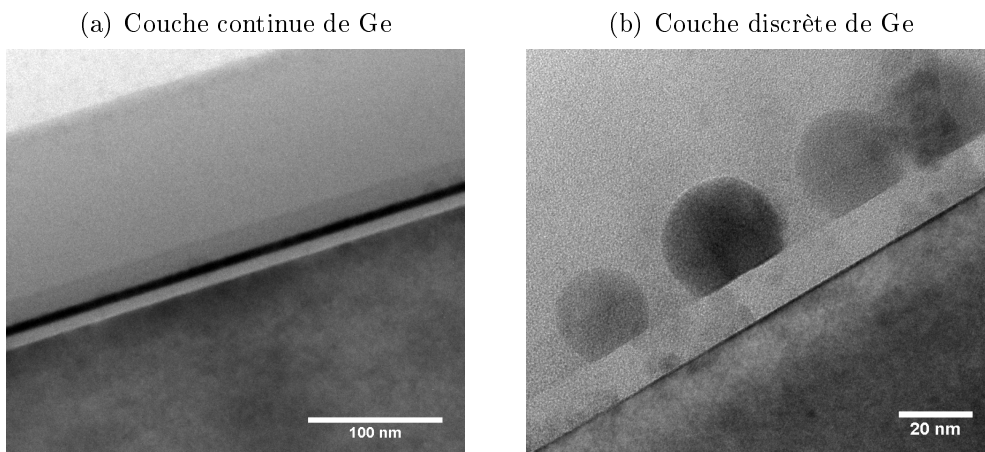


Fig. 4.28: Image MET en vue de coupe des échantillons réalisés avant implantation ionique. La différence de contraste de la couche de SiO_2 est liée à une différence de densité de l'oxyde.

séparerons les deux séries d'échantillons dans la suite du travail et nous reviendrons plus tard sur la comparaison entre les résultats.

Couche continue de Ge.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, chaque étape du procédé fut observée par MET, pour des analyses structurales et qualitatives. Comme nous pouvons l'observer sur l'image, nous retrouvons bien les différentes couches que nous avons fabriqué, partant du substrat de Si (100), les 10 nm de SiO_2 , 5 nm de Ge amorphe et 120 nm de SiO_2 de protection.

On peut observer une différence de contraste entre cette dernière couche de SiO_2 et celle obtenue par oxydation thermique qui a été expliquée par l'analyse chimique

EDX. En effet l'analyse a montré qu'il s'agissait d'une différence de stoechiométrie des oxydes. Nous avons pu confirmer cette interprétation en ayant accès aux paramètres expérimentaux du dépôt de SiO_2 . En effet les paramètres stoechiométriques en début de dépôt n'étaient pas respectés.

L'étape suivante fut l'implantation d'ions Mn dans la structure. Les paramètres suivants furent utilisés pour l'implantation :

1. Tension d'accélération : 110 keV.
2. Concentration : $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Comme expliqué précédemment, nous avons effectué des séries d'observations MET avec analyse chimique (Fig. 4.29).

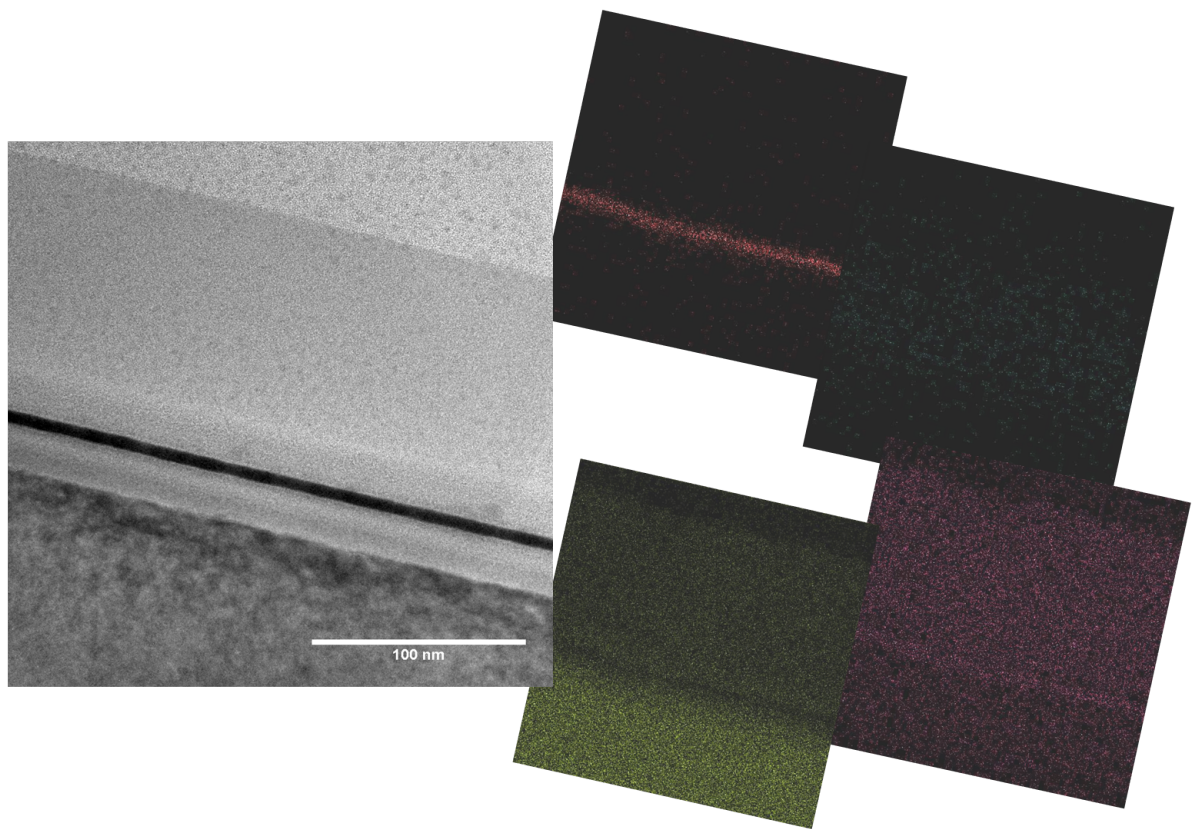


Fig. 4.29: Image MET et analyse STEM de l'échantillon après implantation de Mn. Nous pouvons constater que nous retrouvons bien les différentes couches de l'échantillon. Nous observons aussi qu'il est possible de différencier les densités des oxydes, comme nous le voyons sur la coupe TEM.

Comme nous pouvons l'observer, l'implantation a légèrement amorphisé le substrat de Si. Les analyses chimiques montrent les différents éléments présents dans les échantillons, soit du Si et du O_2 , présents dans le substrat et dans les différentes couches d'oxydes.

Nous pouvons ensuite observer de façon très distincte la couche de Ge. Le scan de l'élément Mn nous permet de vérifier que le Mn a bien été implanté dans toute la couche. Etant donné que le but de cette expérience est la formation de nano-objets magnétiques, nous avons ensuite effectué un recuit pour démouiller le film et créer des nano-gouttes. Il a donc été important de désoxyder l'échantillon pour retirer la couche sacrificielle de SiO_2 de 120 nm d'épaisseur. Pour ce faire, nous avons utilisé une chimie à base d'acide fluorhydrique (HF) diluée. La concentration et le temps de nettoyage sont des paramètres importants, le HF risquant de dégrader la couche de Ge amorphe et la couche d'oxyde se situant sous le Ge. Nous avons effectué un certain nombre de tests pour obtenir le résultat escompté.

Une fois les paramètres optimums trouvés pour cette désoxydation, nous avons effectué un recuit de démouillage dans la MBE en utilisant les conditions expérimentales précédemment déterminées. Nous avons procédé à un recuit de 20 min. à 750°C avec suivi in situ et en temps réel par RHEED.

Une fois le démouillage effectué, nous avons effectué des caractérisations structurales dans un premier temps, avec l'utilisation d'un AFM et du MET. Les caractérisations AFM nous ont permis de confirmer la présence de nano-gouttes à la surface de l'échantillon (Fig. 4.30). Ce qui confirme les interprétations des clichés RHEED obtenus durant le démouillage .

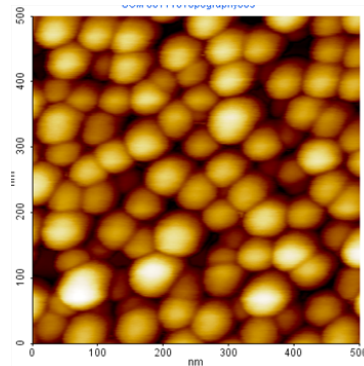
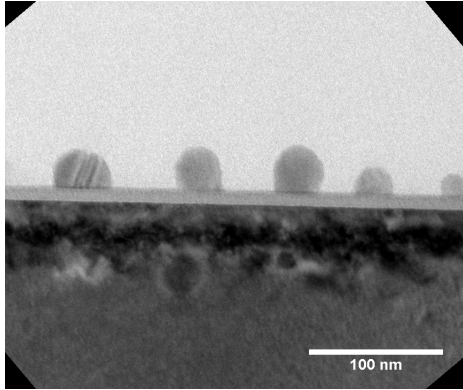


Fig. 4.30: Caractérisation AFM de la surface de l'échantillon. La coalescence "virtuelle" des gouttes est liée à un effet de pointe de l'AFM.

Pour obtenir d'avantage d'informations sur la morphologie et la micro-structure des gouttes (cristallinité, défauts...) nous avons effectué des observations MET (Fig. 4.31).

Comme nous pouvons l'observer, nous avons bien la présence de gouttes de Ge à la surface du SiO_2 . Ces observations permettent de confirmer la qualité structurale des gouttes : les petites gouttes, taille moyenne inférieure à 20 nm, ont une structure mono-cristalline, en revanche, les plus grosses gouttes sont clairement polycristallines (confirmé par la présence de moirés). De plus, la photo 4.31.(b) montre

(a) Vue à grande échelle de la couche démouillée.



(b) Image haute résolution d'une goutte de Ge.

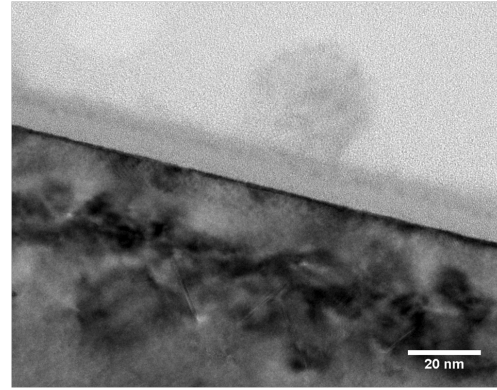


Fig. 4.31: Caractérisation MET en vue transverse de l'échantillon après implantation et démouillage. Les dégâts dans le substrat sont liés à l'implantation ionique. Ils ont été créés par le recuit de démouillage. On observe aussi la présence de dislocations.

de façon claire que l'implantation d'ions Mn s'est prolongée au delà de la couche de Ge, pour atteindre le substrat de Si. Ce que nous ne pouvions observer avant le recuit.

Après l'obtention de ces différentes propriétés structurales, il est nécessaire de procéder à des analyses magnétiques. Afin de pouvoir comparer plus facilement les différents échantillons qui ont été produits, nous interpréterons les résultats d'analyses avec un Superconducting Quantum Interference Device (SQUID).

Couche discrète de Ge.

Comme le montre l'image MET de droite de la Fig. 4.28, cet échantillon a été recuit avant l'implantation ionique pour former les nano-gouttes avant d'effectuer le dépôt de 120 nm d'oxyde sacrificiel.

Tout comme l'échantillon précédent, les ions Mn ont été implantés dans la structure en utilisant les paramètres suivant :

1. Tension d'accélération : 130 keV.
2. Concentration : $2.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Nous avons effectué des observations MET et STEM de notre échantillon, après l'implantation de Mn (Fig. 4.32).

Comme nous pouvons le constater sur les cartographies élémentaires, le Mn se situe bien au niveau des gouttes de Ge et il est possible de superposer les deux informations, structurale et élémentaire (Fig. 4.33).

Grâce à cette superposition nous pouvons confirmer la présence d'ions Mn dans les gouttes de Ge. Il sera bien entendu nécessaire d'effectuer, comme pour l'échan-

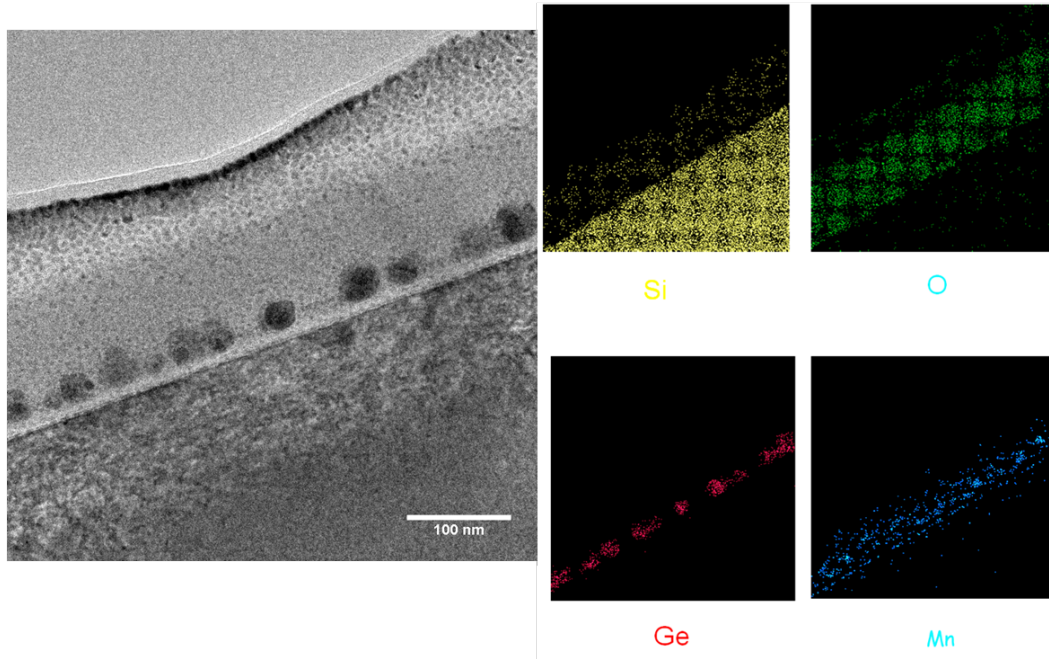


Fig. 4.32: Caractérisation MET en vue transverse des échantillons, avec analyse STEM pour la caractérisation chimique de l'échantillon. Certains artefacts apparaissent sur les images, comme pour l'oxygène et le silicium, ils sont dus au maillage du scan qui n'était pas assez serré.

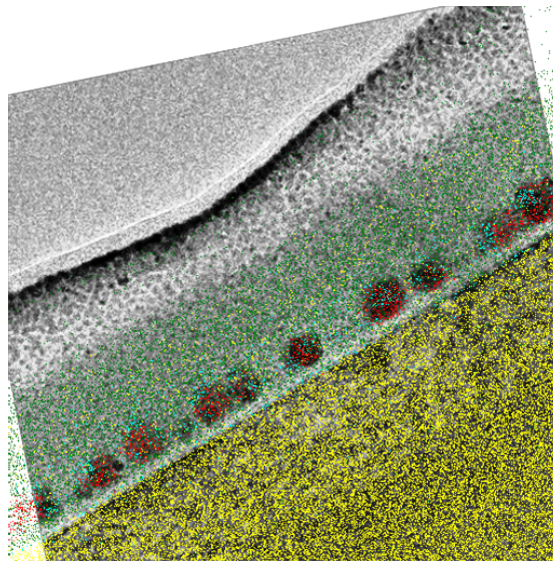


Fig. 4.33: Superposition des cartographies élémentaires sur l'image MET. Il y a bien corrélation entre les éléments chimiques et l'image de l'échantillon.

tillon précédent, des caractérisations SQUID pour confirmer ou non, l'état ferromagnétique des nano-structures.

Analyse SQUID des échantillons.

Tous les échantillons ont par la suite été analysés par SQUID, cette technique est un magnétomètre utilisé pour mesurer des champs magnétiques très faibles. Le SQUID DC a été inventé en 1964 par Robert Jaklevic de Ford Research Labs [62] après que Brian David Josephson émit le postulat sur l'effet Josephson en 1962. La première jonction Josephson a été faite par John Rowell à Bell Labs en 1963 [63].

Un seul de nos échantillons a présenté un signal ferromagnétique clair. La structure de cet échantillon est bien visible sur la figure 4.34

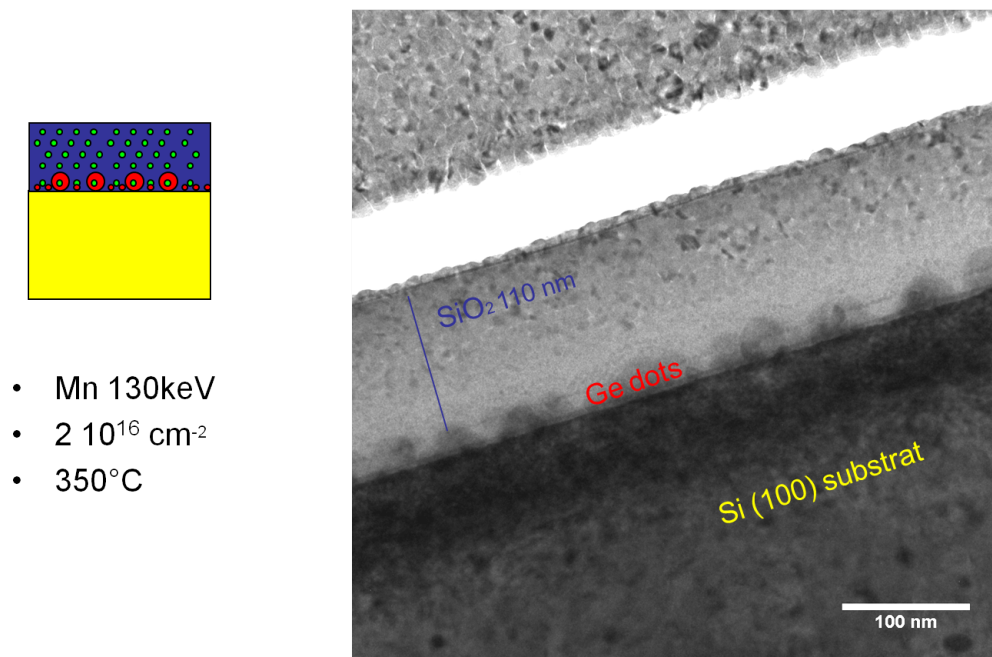


Fig. 4.34: Schéma et image TEM, d'une structure étudiée par SQUID. Gouttes de Ge implantées Mn.

qui montre : le substrat de Si(100), les boîtes de Ge et la couche de 110 nm de SiO_2 .

Le Mn est un métal paramagnétique, c'est-à-dire qu'il est composé d'atomes ayant chacun un moment magnétique, sans interactions. Cependant, l'application d'un champ magnétique permet d'aligner tous ces moments magnétiques. La limitation forte est la température. En effet l'agitation thermique rend l'alignement de ces moments difficile, c'est pour cela qu'il est nécessaire de caractériser les échantillons à basse température. Le SQUID ainsi utilisé permet d'effectuer des mesures à 4 K, en utilisant de l'hélium liquide. Comme nous pouvons le constater dans la figure 4.35, représentant les mesures ZFC-FC (Zero Field Cold - Field Cold à 300 Oe), les mesures du moment magnétique ont été effectuées en plusieurs étapes.

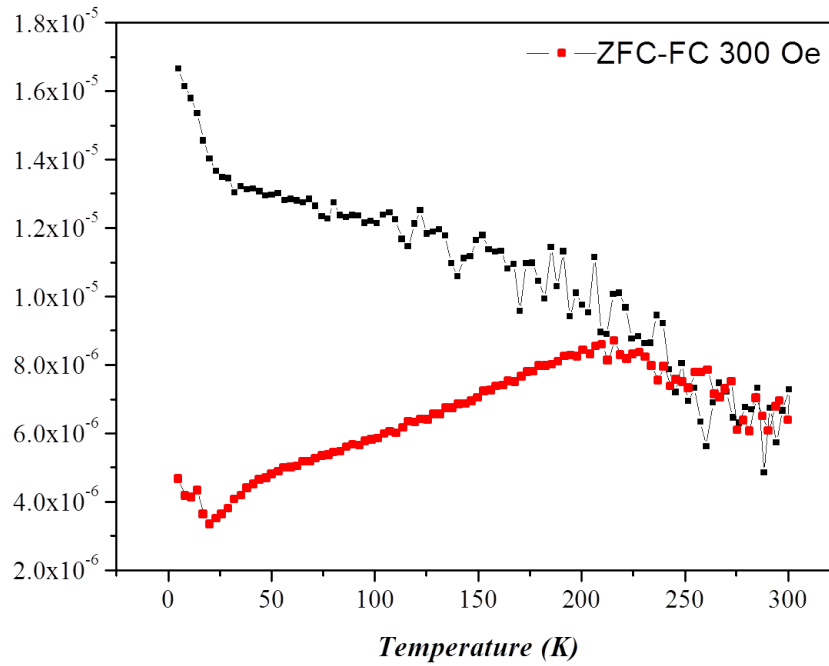


Fig. 4.35: Mesure ZFC-FC

1. Baisse en température de l'échantillon sans aucune application de champ magnétique.
2. Remontée en température en mesurant le moment magnétique (ZFC). L'effet paramagnétique de l'échantillon est mis en évidence par un très faible champ au départ, alors que la remontée en température produit un champ magnétique plus intense.
3. En partant de la température ambiante, on refroidit une fois de plus l'échantillon, puis on maintient le champ magnétique appliqué pendant la remontée en température (FC).

On constate une augmentation d'environ une décade sur la valeur du signal magnétique mesuré. Ceci prouve que les moments magnétiques se sont alignés dans la même direction, ce qui correspond à une réponse magnétique de l'échantillon.

Néanmoins, l'origine du champ magnétique est pour l'instant difficile à déterminer, même si dans ce cas précis, étant donné que seule cette structure a donné une réponse magnétique, on peut éliminer aisément l'implantation de Mn dans le substrat comme origine du magnétisme. Au cours de ce travail, nous avons développé un procédé de fabrication original de réseaux organisés bi-dimensionnels de nano-magnets Ge :Mn. Ces nano-magnets ont présenté une réponse magnétique très

prometteuse, qui devra être étudiée plus en détail à l'avenir.

5. AUTO-ORGANISATION ÉPITAXIALE.

5.1 Introduction

L'auto-organisation de nanostructures épitaxiales est régie par la vitesse des adatoms sur la surface qui comprend différents paramètres physiques tels que le potentiel chimique et la diffusion de surface. Dans le potentiel chimique peuvent être distingués principalement deux forces motrices :

- L'énergie élastique.
- L'énergie de surface.

Ce mécanisme d'auto-organisation est donc très différent de celui obtenu par démouillage qui ne fait intervenir que la minimisation de l'énergie de surface. Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur l'hétéroépitaxie de nanostructures à base de SiGe sur Si que ce soit par épitaxie par jet moléculaire ou par épitaxie en phase solide (SPE pour Solid Phase Epitaxy).

5.2 L'épitaxie par phase solide.

5.2.1 Introduction

La SPE consiste à déposer un film amorphe sur un substrat cristallin et à le porter à haute température afin d'induire une transition entre l'état amorphe du film et sa phase cristalline. Lors du recuit le film amorphe préalablement déposé cristallise en suivant l'orientation cristalline du substrat. Dans cette étude, la principale raison d'utilisation de ce type d'épitaxie, est l'incorporation d'une concentration de dopants bien supérieure à la solubilité limite du matériau. En particulier, ce procédé a été utilisé dans la littérature pour améliorer l'incorporation de dopants ayant une faible solubilité [64].

Par ailleurs, la SPE est un procédé qui présente des avantages considérables pour la fabrication de composants pour la microélectronique. En effet, un des principaux problèmes est de réaliser des delta-dopages de différentes impuretés dopantes des couches actives d'un transistor (supérieur à 10^{21} atomes.cm⁻³). De tels dopages ne peuvent pas être obtenus par co-dépôt cristallin car la ségrégation dynamique en cours de croissance est trop importante aux températures de dépôt utilisées. Par

ailleurs, l'implantation ionique ne permet pas de réaliser des delta-dopages en raison des énergies trop importantes utilisées qui induisent une dispersion en épaisseur des dopants sur une dizaine de nanomètres.

Pour ces raisons, des solutions alternatives ont été recherchées et le procédé de SPE est apparu comme une alternative intéressante pour accomplir des dopages de quelques pour-cents des structures. En effet, il a été montré que durant la phase de cristallisation par SPE, les atomes de dopant (Bore dans l'étude présentée ici), incorporés par co-dépôt en phase amorphe avec le Si, ne diffusent quasiment pas [65]. Cependant, des études antérieures ont montré qu'avec ce procédé, une grande partie des dopants n'était pas électriquement active une fois la structure cristallisée. A titre d'exemple, lors d'une incorporation d'une concentration de 1% d'atomes de Bore, seulement 0.6% (3×10^{20} atomes.cm⁻³) était électriquement actifs [66]. Ce pourcentage de dopants actifs est toutefois supérieure à la limite de solubilité du Bore dans le silicium qui est de 5×10^{19} atomes.cm⁻³. Par ailleurs, il a été montré que le taux de cristallisation du silicium amorphe était lié à trois paramètres importants :

1. L'orientation du substrat [67] [68].
2. La pression [69].
3. La concentration des dopants [70] [71] [72].

Ceci est vrai jusqu'à une concentration de dopants (supérieur à 0,3%), à partir de laquelle la ségrégation des dopants à l'interface cristal / amorphe devient très importante. De plus, il a été montré que plus le temps de cristallisation est long, plus la formation d'agrégats de Bore au niveau de l'interface Si-amorphe/Si-cristallin est importante. Les agrégats de Bore formés à l'interface n'ont à priori que peu d'influence sur la vitesse de cristallisation du Si, mais ils ne peuvent pas être incorporés dans le réseau cristallin sous la forme de dopants actifs électriquement. En ce qui concerne les atomes de Bore isolés qui ont ségrégué à l'interface, ils ralentissent la vitesse de cristallisation en bloquant les liaisons Si-Si à l'interface.

5.2.2 Études préliminaires

Des études ont été menées par A. Gouyé [73] [74] sur la cristallisation par SPE de films de Si amorphe dopés Bore, déposés par LPCVD (Low Pressure CVD). Le but de ces expériences était d'utiliser un nouveau précurseur, le tri-silane (Si₃H₈), permettant d'effectuer des dépôts basse température de couches de Si amorphes sur un substrat de Si. Durant ce travail, il a été montré qu'il était possible d'incorporer des densités de dopants très élevées dans la couche amorphe de Si déposée par CVD sur un substrat cristallin (Fig.5.1). Il n'est en général pas possible d'obtenir des dépôts amorphes par CVD en raison du manque de décomposition du gaz précurseur

à basse température. Le précurseur Si_3H_8 se décompose à très basse température sur la surface du substrat et permet ce type de dépôts (Fig.5.1).

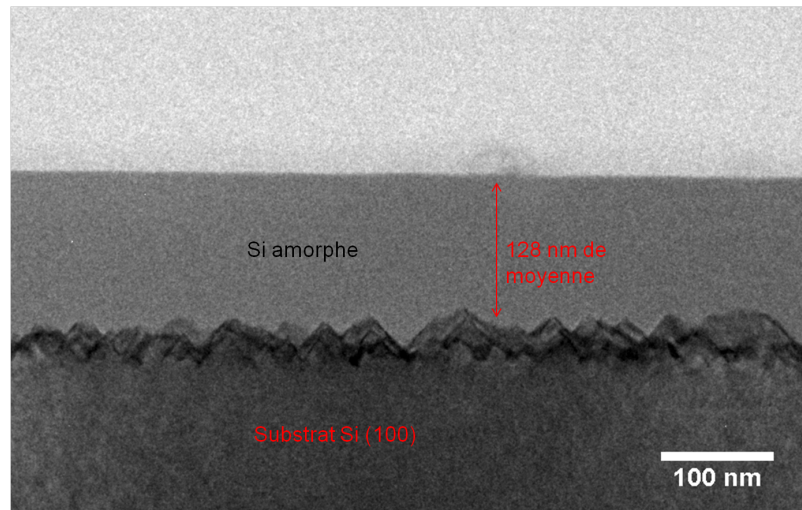


Fig. 5.1: Image TEM en vue de coupe, d'un échantillon de Si amorphe déposé par LPCVD.

On remarque que lors du dépôt de la couche à basse température (à 400°C), la couche déposée est cristalline sur une certaine épaisseur ; au-delà de cette épaisseur, la couche devient amorphe. L'épaisseur de transition amorphe / cristal dépend de la température de chauffage du substrat. Cette dernière doit être suffisamment élevée pour permettre au tri-silane de se décomposer à la surface du silicium et suffisamment faible pour déposer la couche sous forme amorphe. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.2, il y a la formation d'une interface cristal / amorphe en "dents de scie" qui est typique de l'interface. De plus on remarque que ces nanofacettes sont orientées suivant les directions $[111]$. Ces directions ont été expliquées par des simulations mettant en évidence la minimisation de l'énergie d'interface lorsque l'interface présente ces facettes qui sur-compense la surface développée plus importante. [75]

Une étude cinétique a été effectuée, pour déterminer la vitesse de cristallisation des couches de Si amorphe en fonction de différents paramètres expérimentaux. Nous pouvons voir l'évolution au cours du temps de l'épaisseur cristallisée sur le graphe figure 5.3.

A chaque point de mesure, nous avons effectué une observation par TEM. Nous pouvons constater que la couche de 150 nm d'épaisseur de Si amorphe déposée à 400°C , est totalement cristallisée après 600 minutes de recuit à 500°C

Une fois la couche entièrement cristallisée (Fig.5.4), nous avons effectué des mesures de diffraction électronique sur la couche cristalline, toujours par TEM. Le but de cette étude était de déterminer la qualité cristalline, c'est à dire de vérifier

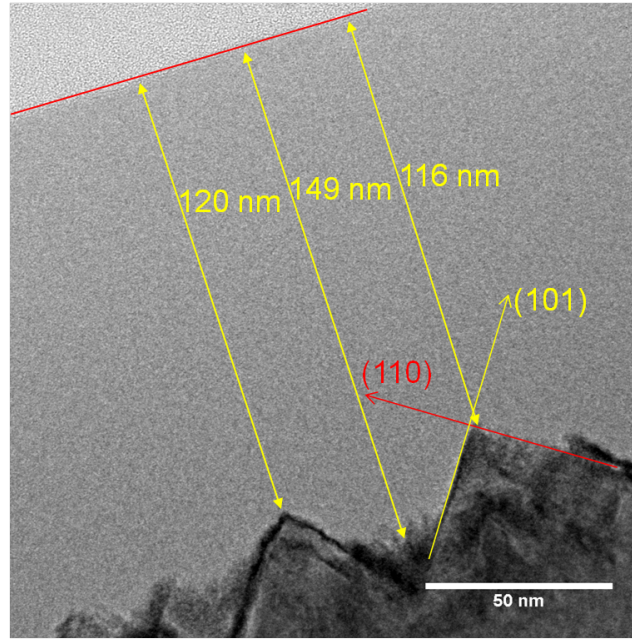


Fig. 5.2: Image TEM en vue de coupe, des "dents de scie" qui apparaissent lors d'un dépôt de Si amorphe par LPCVD en utilisant du tri-silane.

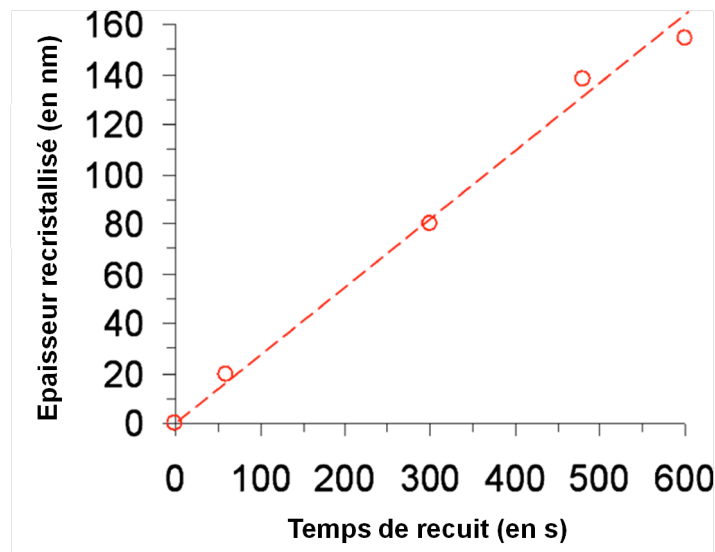


Fig. 5.3: Graphique représentant l'évolution de l'épaisseur de cristallisation de la couche de Si amorphe en fonction du temps à 500°C.

l'absence de défauts étendus. Les clichés de diffraction électronique sur aire sélectionnée (SAED) mettent en évidence un seul réseau cristallin (celui du Si) et sont représentatifs d'une couche monocristalline et de l'absence de défauts étendus.

De plus, ces expériences ont été effectuées afin d'analyser l'effet des dopants (Bore) sur la qualité micro-structurale des couches. En parallèle, la concentration en

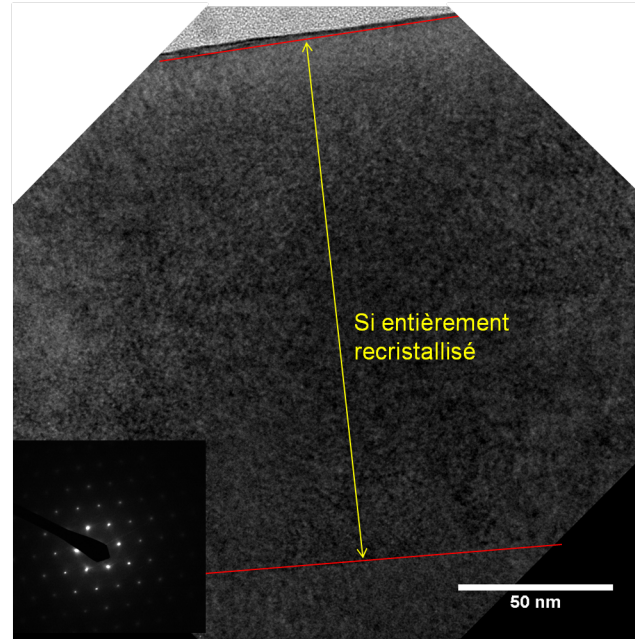


Fig. 5.4: Image TEM en vue transverse de la couche de Si entièrement cristallisée après un recuit à 500°C pendant 10 minutes. Le cliché SAED met en évidence un seul réseau cristallin, représentatif d'une couche monocristalline, épitaxiée sur le substrat de Si et qui ne comporte aucun défaut ou aucune désorientation.

dopants dans les couches a donc été mesurée par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Cette technique permet de bombarder la surface de l'échantillon à analyser à l'aide d'un faisceau d'ions et d'analyser les ions arrachés lors de cette pulvérisation (ions secondaires) et ainsi de déterminer quantitativement la composition et leur évolution en profondeur des couches.

Comme nous pouvons le voir sur le graphe de la figure 5.5, la concentration d'atomes de bore dans la couche est égale à la concentration nominale déposée (concentration incorporée pendant la croissance de la couche amorphe (1×10^{21} atomes.cm⁻³)). Ceci montre l'absence de ségrégation du Bore durant la croissance. De plus on remarque l'absence de défauts étendus ainsi qu'une concentration en dopants apparemment homogène dans toute la couche de Si.

Cependant les analyses chimiques effectuées ne peuvent pas mettre en évidence les sites d'incorporation des atomes de bore sur le réseau cristallin. Malgré le fait que les atomes de bore soient dispersés de façon homogène dans toute l'épaisseur du film. La formation de clusters de quelques atomes, non visibles par TEM n'est pas à exclure Ceci expliquerait pourquoi une partie des atomes de dopants ne sont pas actifs dans la couche cristallisée de Si.

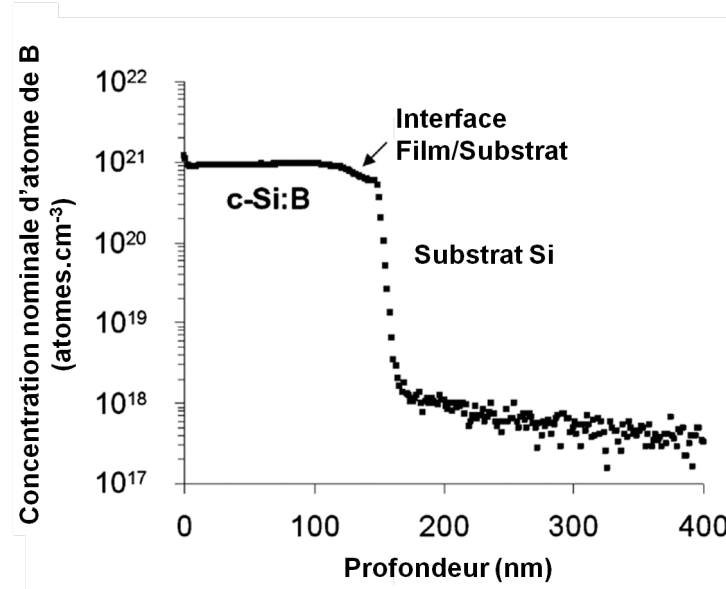


Fig. 5.5: Analyse SIMS, de la concentration en (B) dans la couche cristallisée. Le plateau correspond à une concentration de 1×10^{21} atomes. cm^{-3} ce qui est égal à la concentration de Bore initialement déposée. Il n'y a pas eu de diffusion visible du (B) vers le substrat de Si, ni de ségrégation en surface.

5.3 L'hétéroépitaxie de Ge sur Si.

5.3.1 Introduction

Comme nous l'avons exposé dans le premier chapitre, l'épitaxie est un mode de croissance où le réseau cristallin de la couche déposée s'aligne sur celui du substrat. Nous appelons communément « homoépitaxie » l'épitaxie du même élément que le substrat déposé ; dans ce cas, la croissance s'effectue sans contrainte. Dans le cas de l'hétéroépitaxie, en raison de la différence de paramètre de maille entre les réseaux cristallins du substrat et celui de la couche déposée, il y a la présence de contraintes, en tension ou en compression, à l'interface entre le substrat et la couche. Dans nos études, les deux éléments principaux étudiés étaient le silicium (substrat) et le germanium (couche déposée) qui ont une différence de paramètre de maille de 4.2%, (Si : 5.4309 Å, Ge : 5.6575 Å). Donc lors du dépôt du Ge sur un substrat de Si, on obtiendra une couche de Ge en compression jusqu'à une épaisseur critique à partir de laquelle des dislocations d'interface germent et la couche de Ge relaxe plastiquement. Il est possible de contrôler l'épaisseur de Ge déposée sur la surface en suivant l'évolution du cliché RHEED de la surface au cours du temps. La calibration se fait en général par dépôt de Ge sur un substrat de si(111) et suivi RHEED in situ en direct [annexe RHEED]. Lors du dépôt sur un substrat de Si(001) dont la surface est reconstruite sous la forme de dimères orientés soit parallèlement soit

perpendiculairement aux bords de marche ($2 \times 1 + 1 \times 2$), on observe par RHEED tout d'abord l'apparition de la reconstruction ($2 \times N$) sur la surface. Cette reconstruction est représentative de l'apparition d'une lacune en Ge sur la surface toutes les N rangées de dimères. Ces lacunes permettent de relaxer partiellement la contrainte épitaxiale de surface induite par la maille du substrat de Si [76]. On remarque donc que dès les premiers stades de dépôt de Ge sur la surface, la matière s'auto-organise en structures bi-dimensionnelles périodiques afin de minimiser la contrainte. La contrainte agit donc comme une force motrice de l'auto-organisation des atomes de Ge sur du Si. De la même façon, on s'attend à ce que la germination des îlots 3D de Ge sur la surface soit aussi régie par la contrainte entre autres.

Lorsque l'on augmente l'épaisseur de Ge déposée (pour attendre environ 3 monocouches), il y a une rugosification des terrasses de Ge, avec la présence de nombreux îlots bi-dimensionnels. En continuant le dépôt de Ge, on observe ensuite une transition morphologique 2D-3D qui permet de relaxer la contrainte dans la couche de Ge déposée. Dans le cas des îlots, il a été montré que seule la base d'îlot était contrainte, la partie supérieure de l'îlot étant légèrement relaxée. Ces îlots qui apparaissent pour des épaisseurs faibles ont une forme de pyramide dont la base rectangulaire suit les directions $[001]$ de la surface ; ils sont appelés huttes.

Cette formation spontanée de structures auto-organisées d'éléments induite par la contrainte, est un phénomène communément observé dans la nature, quelle que soit l'échelle (atomique jusqu'à cosmique). Par exemple l'arrangement des étoiles présente certaines similitudes morphologiques avec celui des atomes bien qu'ils soient régis par des phénomènes de natures bien différentes.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la surface du Si est structurée naturellement par un réseau régulier périodique de terrasses et de marches monoatomiques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, ces bords de marche représentent des sites d'attachement préférentiels pour les adatoms lors des épitaxies. La probabilité de germination des îlots 3D dépend de différents paramètres expérimentaux tels que :

- Les gradients de diffusion de surface, qui peuvent être modifiés par les reconstructions de surface [77] ou par la modification du taux d'attachement due aux bords de marches [78] [79].
- La présence d'impuretés [80].
- L'élasticité [81].

Ces différents facteurs ont un impact sur la rugosité de la surface et peuvent créer des structures périodiques sur les surfaces si l'on arrive à contrôler leur position, densité et forme.

5.3.2 Études préliminaires

En plus de l'auto-organisation « spontanée » basée sur l'utilisation de ces différents phénomènes physiques, il est possible de créer des gradients de contrainte, d'énergie de surface et de diffusion de surface en gravant des motifs sur la surface du Si à l'aide d'un outil de nanotechnologie. Dans cette étude, nous avons utilisé le FIB, de façon identique aux études sur le SiO₂. Le début de cette étude a été effectuée durant les travaux de thèse de A. Karmous [56] [3]. Dans ces études, le FIB utilisé avait une source Ga+.

Comme nous l'avons vu lors de l'auto-organisation de structures sur SiO₂, l'inconvénient majeur du FIB à source Ga, est la contamination métallique induite par le Ga et qui doit être éliminée par des cycles de traitement chimiques longs et fastidieux. Dans le cas de l'étude du dépôt de Ge sur Si(001), la couche est déposée sur un substrat porté à haute température (entre 500°C et 750°C). Il s'agit donc d'une croissance épitaxiale par dépôt réactif (RDE), ce qui diffère considérablement de la situation de SPE (dépôt d'une couche amorphe) décrite précédemment (Chapitre 1) lors des expériences de démouillage sur SiO₂.

Afin de déterminer les paramètres expérimentaux permettant de contrôler les mécanismes d'auto-organisation, les paramètres principaux suivants ont été variés :

- Le pas du motif (entre 50 et 350 nm)
- Le diamètre des motifs (entre 20 et 150 nm)
- La température de dépôt (entre 500 et 750°C) effectué par RDE
- L'épaisseur de Ge déposée (entre 9 et 28 Å)

Les observations des couches après dépôt permettent de montrer que dans la majorité des cas, les motifs FIB induisent une auto-organisation des îlots de Ge sur Si(100).

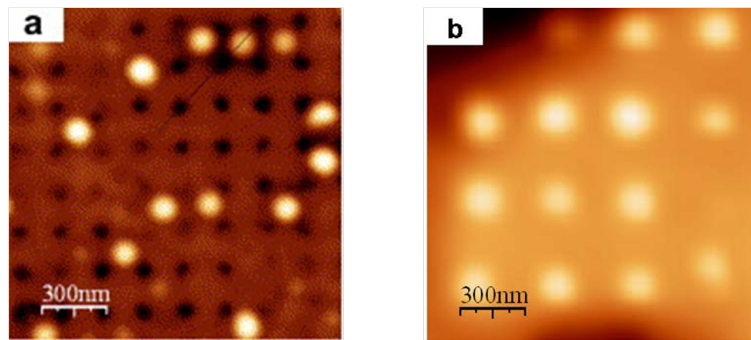


Fig. 5.6: Images AFM des îlots de Ge auto-organisées sur les motifs FIB après un dépôt d'une épaisseur de 14 Å effectué : (A) à 700°C ; (B) à 550°C

Ces résultats ont mis en évidence différents mécanismes d'auto-organisation en fonction de la température de dépôt. En effet, à basse température (550°C), les

îlots de Ge se forment dans les trous, alors qu'à haute température (700°C), ils se forment en bord de trous ou entre les trous lorsque la distance les séparant devient trop importante (Fig.5.6).

Pour comprendre cette différence, il faut comprendre les effets de courbure de la surface sur les phénomènes d'auto-organisation décrits ci-dessus [82]. Au niveau du motif FIB (ie un trou dans le cas présenté) on obtient une surface convexe en bord du trou et concave à l'intérieur du trou. En bord de trou, les atomes ont moins de voisins que s'ils se trouvaient sur une surface plane, ce qui implique une énergie de liaison moins forte (Fig.5.7).

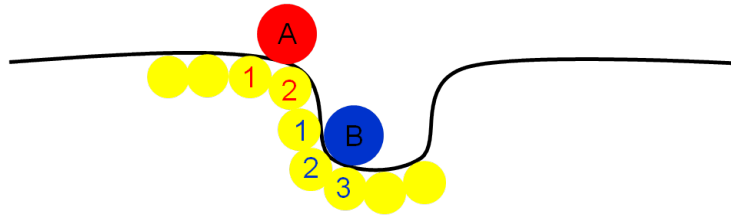


Fig. 5.7: Schéma d'un trou FIB. On observe qu'en bord de trou, qu'il n'y a que 2 atomes voisins pour l'ad-atome A déposé, alors que dans le trou on peut en compter 3, pour l'ad-atome B.

Son énergie de liaison étant plus faible, cela a pour conséquence d'augmenter son potentiel chimique. Cependant, du fait que les atomes de Ge sont déposés sur du Si, cela induit une réduction de la contrainte en compression dans les îlots de Ge. Cette relaxation de la contrainte et donc cette diminution de l'énergie élastique implique une minimisation du potentiel chimique qui sera favorable à la germination des îlots sur ces zones.

On peut donc en déduire que sur une surface courbe (concave et convexe), la contrainte est partiellement relaxée dans la zone convexe (comparé à une zone plane) et est augmentée dans une zone concave.

Ces résultats sont à mettre en relation avec les simulations Monté Carlo cinétiques rapportées dans la littérature [83]. Ces simulations ont montré que lorsque le mouvement des adatoms est régi par la diffusion de surface, il existe un flux d'atomes vers le centre des trous, créé par une augmentation de la barrière de diffusion dans les trous. Ceci montre que les trous sont des sites préférentiels de germination des îlots. Cependant, lorsque la température devient suffisamment importante, les coefficients de diffusion de surface entre le bord des trous et l'intérieur des trous deviennent proches, et l'effet d'inhomogénéité de diffusion de surface observé à basse température (et prédominant à basse température) devient moins significatif à plus haute température [3]; inversement, à haute température, la minimisation de l'énergie élastique devient prédominante.

5.4 Résultats

5.4.1 Epitaxie par phase solide

En nous basant sur les travaux cités précédemment, nous avons réalisé par SPE, deux types de structures.

1. Des super-réseaux de Si-Ge sur Si.
2. Des multi-couches d'îlots de Ge encapsulés dans du Si amorphe.

Comme nous l'avons vu précédemment, il est impossible de faire croître une couche bi-dimensionnelle de Ge de plus de 3-4 MC d'épaisseur sur un substrat de Si, puisque le Ge forme des îlots huttes 3D après le dépôt de la couche de mouillage. Le but de cette étude était d'utiliser la technique SPE afin de dépasser l'épaisseur critique de transition 2D-3D et de faire croître une couche de Ge 2D d'une épaisseur de quelques nm sur la surface du Si.

Pour ces expériences, l'état de la surface du substrat avant dépôt étant critique, il a fallu tout d'abord développer un nettoyage chimique adapté de ces dernières. Différents cycles d'oxydation-désoxydation ont été effectués afin de piéger les impuretés de la surface dans la couche d'oxyde chimique formée et de les supprimer lors des cycles de désoxydation. La deuxième étape du traitement a consisté en un flash à haute température dans la chambre de croissance du bâti MBE, qui permet de désorber les impuretés résiduelles. La dernière étape du nettoyage consiste à déposer une couche tampon de Si de 50-100 nm d'épaisseur à haute température (typiquement 700-750°C). Ceci permet de lisser la surface et de restaurer ou d'enterrer les défauts locaux induits par le polissage mécano-chimique du substrat lors de sa mise en forme.

La première structure réalisée consistait en un empilement de couches de Si-Ge afin de contraindre en compression des couches de Ge entre des couches de Si. Pour cela, des dépôts de couches successives de Ge et de Si ont été effectués à température ambiante afin d'obtenir un empilement de couches amorphes. Pour réussir cela, il faut ne pas dépasser l'épaisseur critique de germination des dislocations du Ge.

La structure que nous avons choisi de réaliser est présentée sur la figure 5.8.

Il s'agit d'un empilement de couches nanométriques de Ge et de Si sur substrat de Si; les épaisseurs des couches déposées sont de 0,5 nm pour le Ge et 10 nm pour le Si. Les dépôts ont été effectués à température ambiante; ils sont ensuite recuits dans la chambre de croissance à 400°C pendant une durée de 30 min. L'échantillon est ensuite préparé en coupe pour une observation en vue transverse par MET (Fig.5.9).

La structure a entièrement cristallisé et les couches de Ge sont totalement contraintes entre les couches de Si. Elles ne montrent aucune dislocation. On peut facilement visualiser les couches de Ge sur les images MET par leur contraste plus sombre sur les



Fig. 5.8: Schéma d'un empilement de couches de Ge-Si sur substrat Si formant un super-réseau.

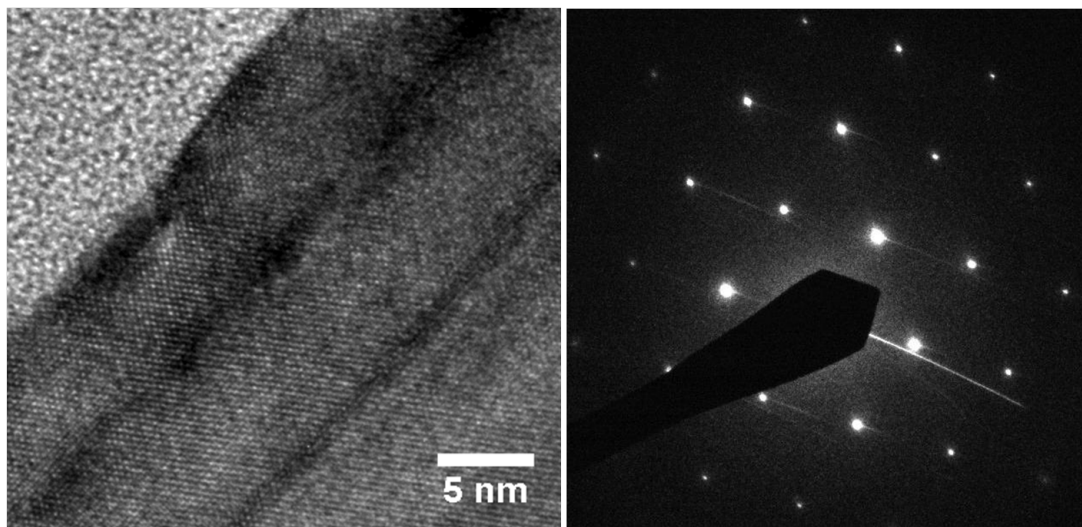


Fig. 5.9: Image MET de la structure multicouche après cristallisation par SPE. On remarque d'une part l'état mono-cristallin des dépôts, qui est confirmé par le cliché de diffraction et d'autre part l'absence de défauts étendus dans les couches.

images (dû à un coefficient d'absorption plus élevé). Il est ainsi possible de compter le nombre de mono-couches déposées (dans notre cas, 3 MC sont dénombrées). On observe aussi une parfaite relation d'épitaxie entre le Si et le Ge.

Le second type de structures que nous avons décidé de réaliser consiste en un empilement de nanocristaux de Ge insérées dans des couches de Si amorphe le tout déposé sur Si. Pour cela, nous avons développé un procédé basé sur le démouillage des couches de Ge amorphe, tout en conservant les couches de Si amorphe. Cette étude s'est basée sur certains travaux, montrant la possibilité de transformer une couche de Ge bi-dimensionnelle en nanocristaux par démouillage de la couche de Ge crue entre deux couches de SiO_2 . Le but de l'étude est d'étendre ce procédé et d'obtenir le même phénomène de démouillage, mais en remplaçant les couches de SiO_2 par du Si amorphe. Etant donné que la température de cristallisation du Ge

est inférieure à celle du Si, la température de cristallisation du multicouche doit être choisie de façon à cristalliser le Ge tout en conservant le Si amorphe.

Dans ce but, nous avons préalablement oxydé le substrat de Si (par RTO, 1000°C pendant 60 secondes sous flux de O_2), afin de former une couche de SiO_2 très fine qui produit une énergie d'adhésion très faible entre la couche déposée et le substrat et une diffusion de surface très importante favorisant le démouillage de la couche de Ge. De plus, cet oxyde permet de s'affranchir de la cristallinité du substrat et ainsi ne pas cristalliser les couches déposées. Sur la figure 5.10, nous pouvons voir un schéma de la structure que nous avons réalisée.

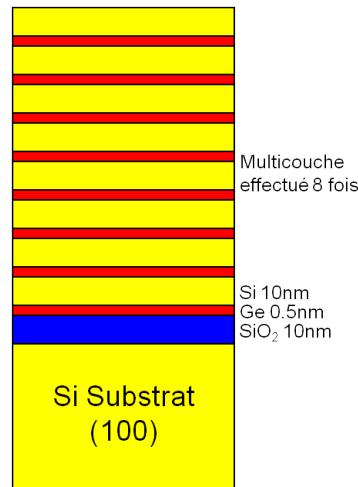


Fig. 5.10: Schéma d'un super-réseau de Ge/Si, déposé sur SiO_2 . Le but de cette structure est de réaliser des empilements de nanocristaux de Ge encapsulés dans du Si amorphe.

Il s'agit d'un empilement de couches de Ge (0,5 nm) et de Si (10 nm) répété huit fois. Étant donné que le substrat est recouvert d'une couche de SiO_2 , le substrat est chauffé à 750°C pour désorber les impuretés se trouvant à la surface. L'échantillon est par la suite refroidi à température ambiante pour permettre de déposer les couches amorphes. L'échantillon est ensuite recuit pour l'étape de démouillage (toujours en chambre EJM), à 400°C pendant une durée de 30 min. Il est ensuite préparé pour une observation MET en vue transverse (Fig.5.11).

Comme nous pouvons l'observer, l'empilement des couches a été conservé durant le recuit mais toutes les couches sont restées amorphes. Ceci peut s'expliquer par la présence de la couche de SiO_2 amorphe qui ne permet pas la formation de germes cristallins dans les couches déposées. En effet, nous avons vu que cette couche d'oxyde induisait une diminution de la température de surface de l'échantillon, cela a pour conséquence d'empêcher la cristallisation des couches, et plus précisément dans notre cas, du démouillage des couches de Ge entre les couches de Si. Une structure

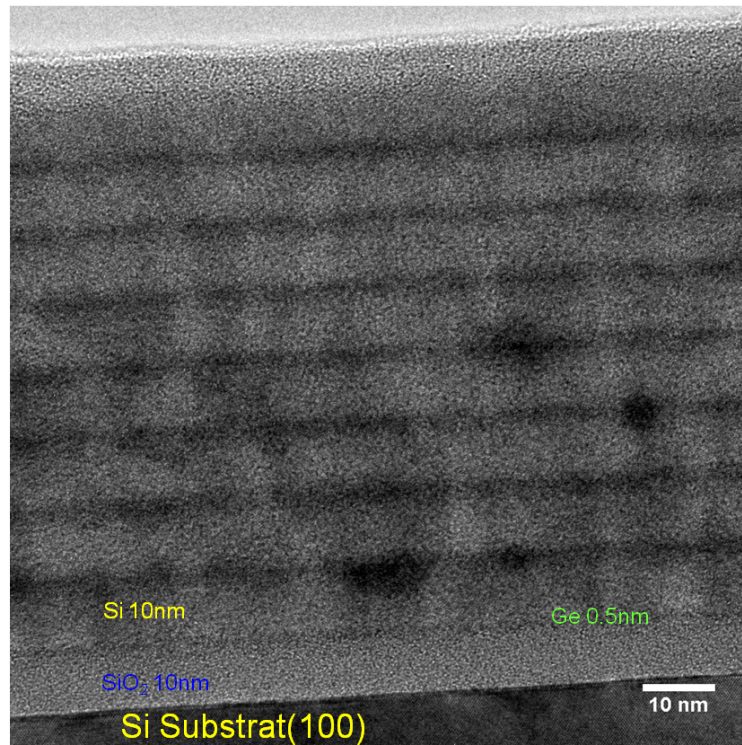


Fig. 5.11: Image MET en vue transverse du super-réseau de Ge/Si. Toutes les couches sont restées amorphes après le recuit.

identique a été réalisée par SPE sur substrat SOI. Dans ce cas, nous avons effectué le même type de dépôt amorphe du multicouche Ge/Si que sur substrat Si. Nous avons utilisé un substrat de SOI dont l'épaisseur de la couche de Si monocristallin en surface est de 10 nm sur 150 nm de SiO₂ (Fig.5.12).

L'image de droite (Fig.5.12) est une image haute résolution des couches déposées sur le SOI. On remarque que la première couche de Ge a cristallisé (zone plus sombre à la surface de la couche cristalline de Si). Cependant, les autres couches de Ge n'ont pas cristallisé en raison de la présence de la couche de SiO₂ qui fait office de barrière thermique. Par ailleurs, la puissance de chauffage doit être recalibrée car le substrat de SOI est deux fois plus épais (750 μm contre 300 μm) que les substrats de 2 pouces utilisés dans les expériences précédentes.

Suite à ces résultats, les paramètres expérimentaux de recuit ont été modifiés de la façon suivante :

1. par une augmentation du temps de recuit pour permettre une homogénéisation de la température dans toute la structure.
2. par une augmentation de la température de recuit.

Dans les deux cas, des problèmes d'interdiffusion entre le Si et le Ge ont été obtenus et nous avons observé la cristallisation totale du Si et du Ge avec la formation

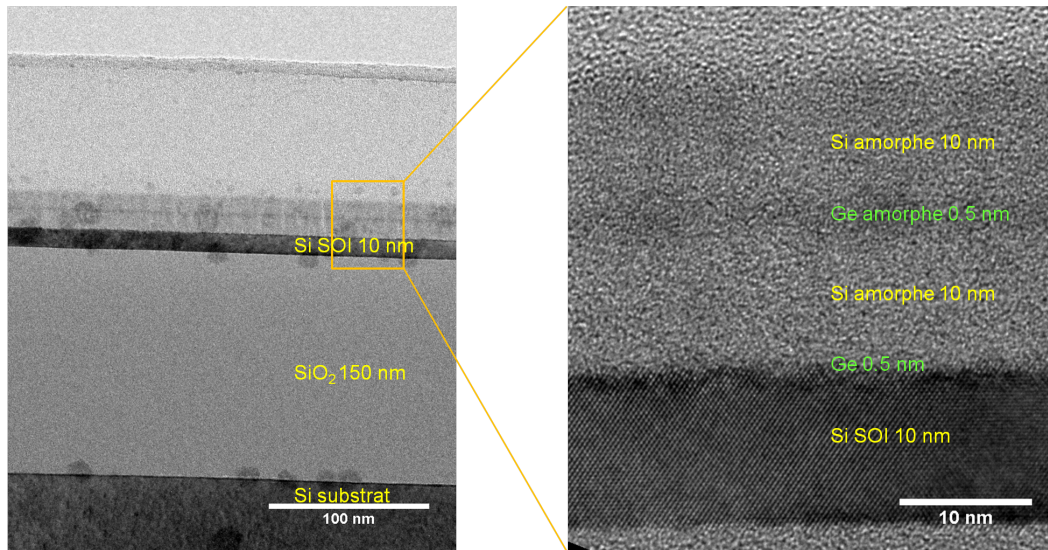


Fig. 5.12: Image MET en vue transverse de l'empilement des couches Ge/Si sur le substrat de SOI. L'image de droite est une image à haute résolution qui met en évidence la cristallinité de la première couche de Ge et la structure amorphe du reste de l'empilement.

de SiGe polycristallin. Cette couche polycristalline peut être observée par MET en coupe transverse sur la figure 5.13.

Le cliché de diffraction SAED confirme la nature polycristalline de l'empilement.

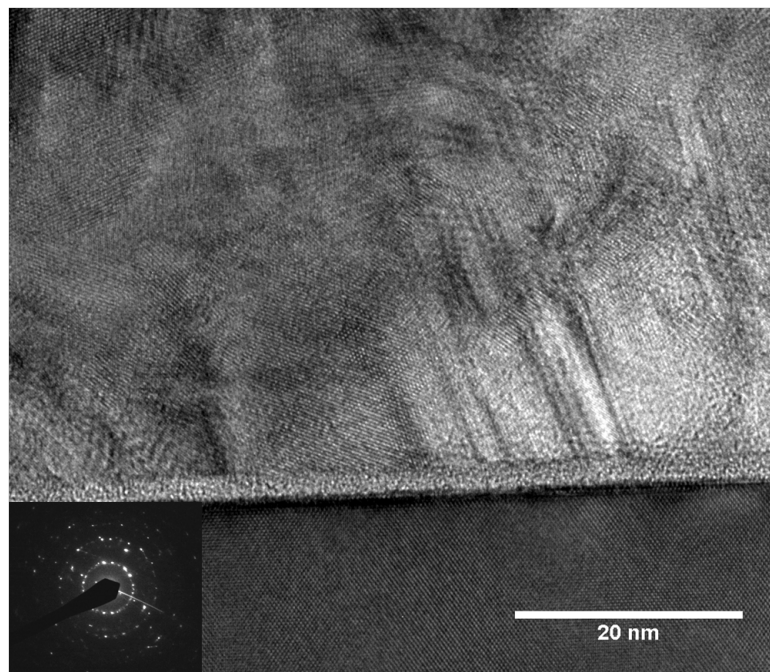


Fig. 5.13: Image MET en coupe transverse d'un multicouche Ge/Si, après un recuit à 400°C pendant 17 h.

Cette figure montre l'effet d'un recuit à trop haute température qui a induit une interdiffusion importante entre les deux éléments Si et Ge qui ont formé un polycristal de SiGe.

Une nouvelle expérience a consisté à effectuer le procédé de démouillage par étapes successives. Nous avons donc dans une première étape démouillé la première couche de Ge amorphe déposée sur le SiO₂. Par la suite, un dépôt de Si amorphe à température ambiante fut effectué suivi d'un nouveau recuit (Fig.5.14). Ces recuits successifs permettent d'obtenir des colonnes cristallines perpendiculaires à l'interface cristal/amorphe et germant à partir des premiers nanocristaux de Ge, et sont encapsulées entre des colonnes de Si amorphe.

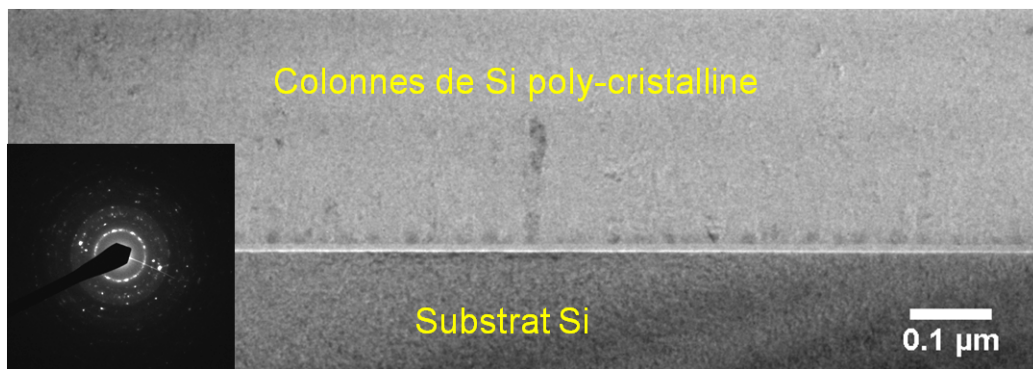


Fig. 5.14: Vue en coupe par MET de colonnes de Si polycristallines ayant germé sur les nanocristaux de Ge sur SiO₂.

La figure 5.14 montre aussi un cliché de diffraction SAED, qui met en évidence la nature polycristalline de l'échantillon, ce qui confirme l'image MET.

A plus fort grossissement (Fig.5.15), on observe la nature polycristalline des colonnes, ainsi que la présence de Si amorphe entre ces dernières. Les gouttes de Ge sont monocristallines. La polycristallinité des colonnes est due à deux effets :

1. La contrainte épitaxiale entre le nanocristal de Ge et le Si (différence de paramètre de maille induisant une contrainte en tension).
2. Les différences d'orientation cristalline des nano-cristaux de Ge les uns par rapport aux autres, qui induisent la création de joints de grain, entre les différentes zones, lorsque les colonnes se rejoignent.

5.4.2 Hétéroépitaxie de Ge sur Si

Le but de ces études est de déterminer les différents mécanismes d'auto-organisation de nano-objets sur substrat nanostructuré. Pour cela, nous avons utilisé des gravures FIB dont nous avons fait varier les paramètres topographiques ainsi que la nature chimique des éléments implantés lors de la gravure. Dans les études précédentes, les

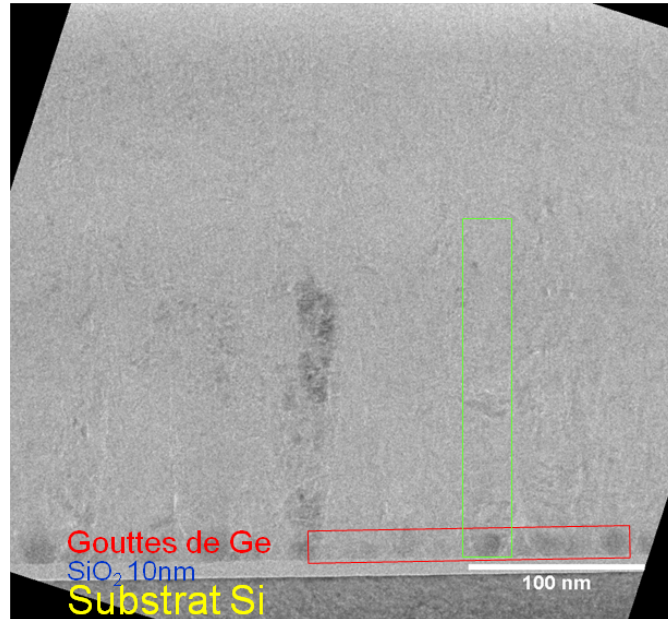


Fig. 5.15: Vue à plus grand grossissement des colonnes de Si poly-cristallin(encadrer en vert) ayant pour base une nano-goutte de Ge.

motifs FIB étaient effectués en collaboration avec Orsay Physics. Dans ce travail, nous avons eu l'opportunité d'utiliser le Dual-Beam de la plateforme NANOTEC-MAT (comme expliqué dans le Chapitre 2). Nous avons donc effectué des gravures avec plusieurs sources ioniques (AuSi, AuGe, Ga).

Nous avons procédé à différents tests en utilisant les ions disponibles dans la source AuSi.

Dans un premier temps nous avons observé l'effet d'une gravure FIB en utilisant des ions Au^{2+} . Différents pas furent réalisés.

1. Périodicité de 1 μm et profondeur de 55 nm (appelé "Grand motif")
2. Périodicité de 500 nm et profondeur de 55 nm (appelé "Moyen motif")
3. Périodicité de 300 nm et profondeur de 80 nm (appelé "Petit motif")

Ces différents motifs furent observés par AFM avant et après recuit. Le recuit effectué a été fait dans la chambre de croissance EJM à 810°C pendant une heure.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 5.16.A, les gravures présentent un redépôt du matériau pulvérisé au bord de chaque trou.

L'image 5.16B, montre qu'après recuit, les redépôts autour des trous ont été lissés et ne sont plus visibles. La profondeur des trous est restée constante, cependant leur morphologie a changé, ils ont un rapport de forme plus élevé (hauteur / diamètre). Lors des gravures, l'énergie des ions utilisés est suffisamment élevée pour provoquer l'implantation d'une partie des ions de la source dans le substrat. Nous observons la

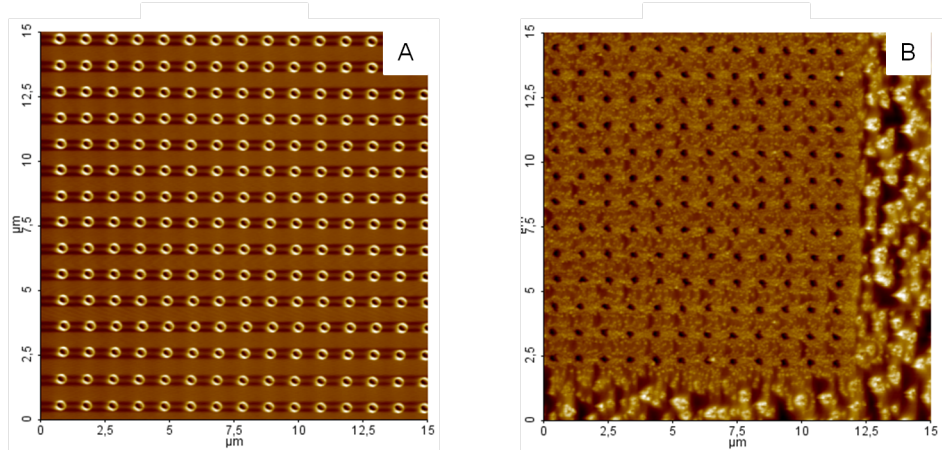


Fig. 5.16: Images AFM, des "Grand motifs" gavés par FIB en utilisant des ions Au^{2+} : (A) avant recuit et (B) après recuit à 810°C pendant une heure

formation de nano-gouttes de Au de différents diamètres dans les zones gravées. Des petites, ayant un diamètre inférieur à 60 nm, situées proche des motifs FIB et des plus grosses, ayant un diamètre d'environ 200 nm, et situées plus loin des motifs. Ces nano-gouttes proviennent de l'implantation des ions de Au. La différence de taille est liée à la différence de profondeur d'implantation entre les zones proches des trous et dans celles loin des trous. Dans et autour des trous, le Au est implanté en profondeur et sa ségrégation en surface est limitée. Entre les trous le Au est implanté en surface et sa ségrégation / diffusion de surface est importante ce qui permet la formation de nano-gouttes de diamètres plus importants. Nous avons obtenu les mêmes résultats avec les trous "Moyen".

Pour le "Petit motif" (5.17) il est très difficile d'observer les trous, ou même de pouvoir en mesurer le diamètre ou la profondeur avant recuit en raison des redépôts importants qui masquent les motifs. 5.17.A,. Après recuit, les gravures sont mises en évidence, comme nous pouvons le constater sur la figure (Fig.5.17.B). Le lissage de la matière redéposée sur la surface offre une très nette amélioration de l'observation des trous. Il devient possible de mesurer les dimensions des motifs.

Par rapport aux motifs "Grand" et "Moyen", leur profondeur est plus faible, de l'ordre de 40 nm. En revanche, une grande différence par rapport aux autres motifs, est l'absence de nano-gouttes de Au entre les motifs.

A la suite de ces expériences mettant en évidence la possibilité de fabriquer des clusters de AuSi par nanostructuration FIB et recuit à haute température, et de contrôler leurs diamètres et rapports de forme (en faisant varier les doses lors des gravures FIB), nous avons ensuite développé un procédé de croissance de nanofils auto-organisés sur les surfaces gravées par FIB. Le procédé est donc divisé en deux étapes, tout d'abord la nanostructuration par FIB et la fabrication d'un réseau

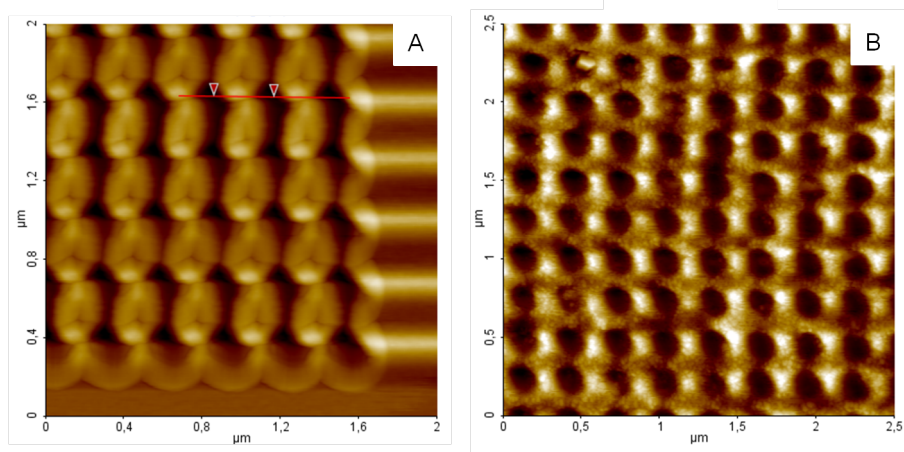


Fig. 5.17: Images AFM, des "Petit motifs" (A) avant recuit, les dimensions des motifs ne sont pas mesurables ; (B) après recuit à 810°C, le lissage de la matière redéposée autour des trous permet une meilleure observation de la morphologie des gravures.

ordonné de catalyseurs de aussi et ensuite la croissance des nanofils par MBE à partir de catalyseurs d'Au [84].

Le AuSi ainsi utilisé comme catalyseur provient de la nano-structuration par FIB, et la position / taille des catalyseurs permet de contrôler la taille et la densité des fils, en fonction des paramètres de gravure.

Deux types de nanostructuration ont été utilisés, soit les gravures de trous (cf paragraphe précédents) soit des balayages rapides de la surface effectués par le logiciel d'imagerie ionique. Dans ce cas, la distance entre les impacts ionique est variée en modifiant la taille de l'image et le nombre de pixels de l'image. L'effet de l'imagerie FIB sur la surface.

Est présenté sur la figure 5.18. Nous voyons que après le balayage de la surface, des clusters d'alliage de AuSi se sont formés sur les surfaces : le Au provient du FIB et s'est déposé durant l'image ; le Si provient du substrat qui a été en partie pulvérisé et amorphisé durant le balayage par le faisceau ionique.

Les gouttes ainsi formées ont des rapports de forme très faibles (dimensions latérales comprises entre 400 et 600 nm, pour des hauteurs ne dépassant pas 20 nm). Ces gouttes ont été utilisées comme catalyseurs pour la croissance de nano-fils de Si ou de Ge (en collaboration avec I. Carmen Marcus, de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona).

Ces études se sont concentrées sur la croissance de Ge sur substrat de Si (100). Le protocole expérimental de ces expériences était le suivant :

1. Nano-structuration FIB utilisant des ions Au^{2+}
2. Recuit à une température d'environ 400°C

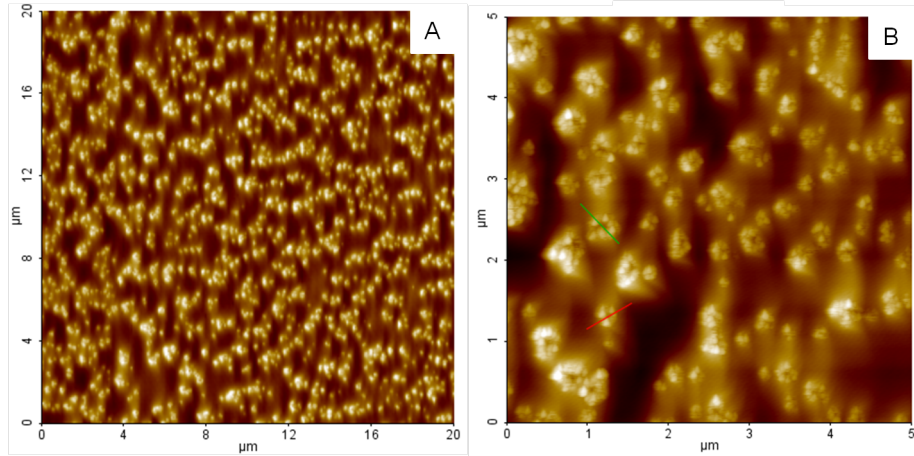


Fig. 5.18: Image AFM, d'une zone après balayage du faisceau ionique Au^{2+} (image FIB) et après recuit à 810°C pendant une heure. Ces étapes ont produit l'agglomération des atomes de Au pour former des gouttes d'alliage AuSi.

3. Dépôt de Ge en chambre EJM à une température de 550°C

Après les étapes de croissance des fils, les échantillons ont été observés par MEB (Fig.5.19) et AFM. Comme nous pouvons l'observer, les fils ont eu une croissance planaire. Cela est lié d'une part à l'orientation cristalline du substrat (Si (100)) et d'autre part à la contrainte épitaxiale induite par la la différence de paramètre de maille entre le Ge et le Si.

Sur les zones du substrat non gravées par FIB, il y a eu la formation d'îlots de type dômes, comme lors d'une croissance conventionnelle de Ge sur Si(100)(Fig.5.20).

Ces études ont montré qu'il était possible d'utiliser le Au implanté localement par FIB, comme catalyseur pour la croissance de nano-fils de Ge.

La croissance par EJM permet de rendre ce procédé transférable pour la croissance de nano-fils coeur-coquille(Fig.5.21).

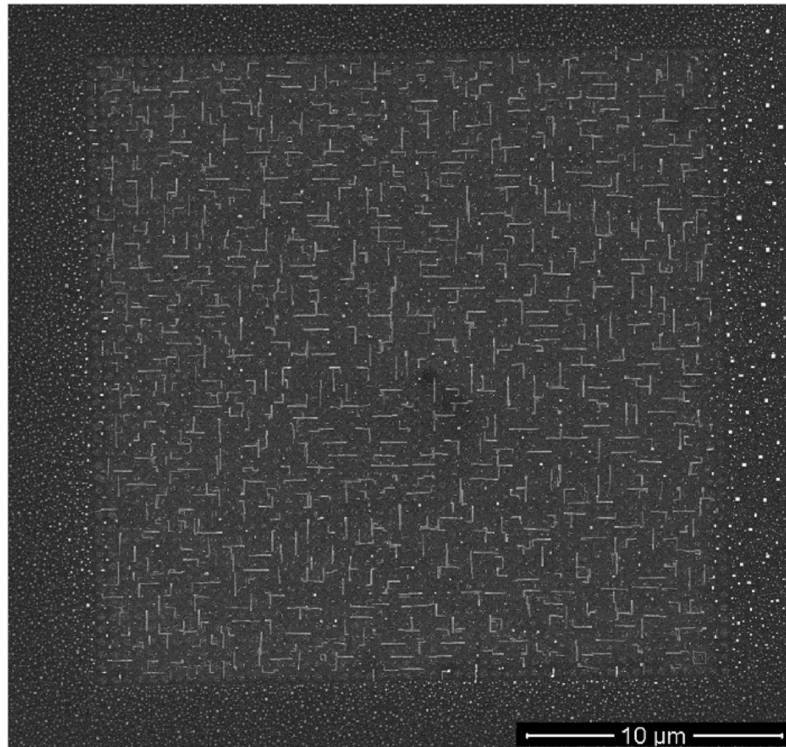


Fig. 5.19: Image MEB, d'un échantillon de Si (100) gravé par FIB utilisant des ions Au^{2+} , après la croissance des nano-fils de Ge par EJM à 550°C. On observe la croissance de nano-fils planaire sur la surface gravée alors que sur les zones non gravées la croissance d'îlots peut être observée.

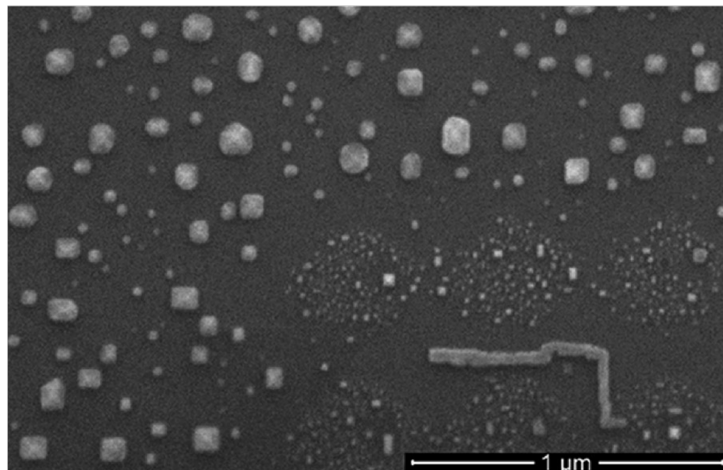


Fig. 5.20: Image MEB à plus fort grossissement du bord du motif. On peut observer sur le côté gauche, une zone non gravée, avec la croissance d'îlots de Ge en forme de dômes. Sur la zone nanostructurée par FIB, on peut voir la croissance d'un fil, ayant germé à partir d'un motif FIB.

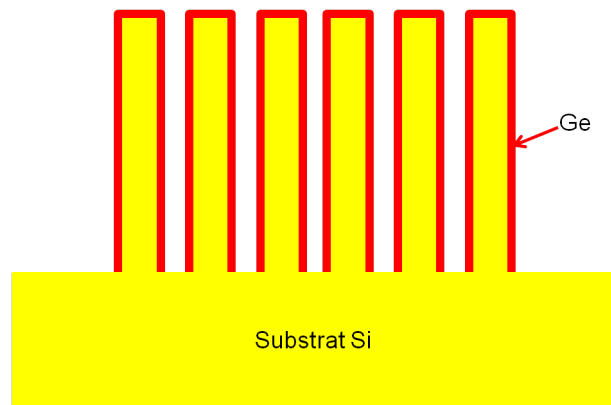


Fig. 5.21: Schéma de nano-fils coeur-coquille. La coquille est en Ge tandis que le coeur est en Si.

6. AUTO-ORGANISATION SUR RÉSEAU MÉSO-POREUX.

6.1 Introduction

Les matériaux méso-poreux suscitent depuis quelques décennies un vif engouement en raison d'une part des propriétés nouvelles que leur morphologie procure et d'autre part de la possibilité qu'ils offrent de nanostructurer les substrats. Dans la littérature, des applications très variées ont été rapportées dans des domaines aussi divers que

- La chromatographie, la séparation des différents éléments d'un milieu sur papier chromatographique permet une observation directe, en fonction de la distance de déplacement, des différents composés [85].
- Le travail avec les enzymes, dans le domaine médical, la captation de certaines enzymes circulant dans le sang permettent d'obtenir des diagnostics plus rapides et précis, comparées aux méthodes traditionnelles [86].
- La chimie (gaz et liquide), la détection de gaz ou de liquide dangereux, avec un rapport surface/volume très important, les aires de contacts extérieurs-détecteurs sont très grandes.

Dans l'étude présentée ici, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des matériaux méso-poreux comme couches tampon pour l'auto-organisation de nanomatériaux. Dans ce cas, les zones à l'intérieur des pores sont supposées servir de zones de germination préférentielle pour le matériau déposé et permettre une auto-organisation épitaxiale sur le substrat situé dessous la couche tampon de matériau poreux.

Dans nos études nous nous sommes concentrés sur deux types de matériaux méso-poreux :

- Le Si poreux
- Le TiO_2

Les matériaux poreux font partie d'une catégorie appelée "matériaux divisés". Ils sont en général caractérisés par l'étendue de la surface de contact avec tout élément extérieur (gaz, liquide, solide).

Ils se divisent en deux sous-catégories :

- Les poudres
- Les matériaux poreux (voir figure.6.1) [87].

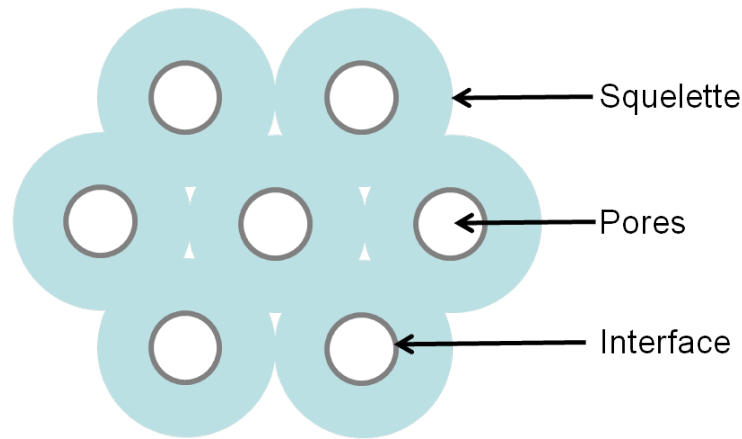


Fig. 6.1: Schéma caractérisant les trois grandes parties d'un matériau poreux.

Ces solides poreux peuvent se caractériser par :

- Des cavités
- Une charpente tridimensionnelle
- Des interfaces très réactives pouvant être à différentes échelles (nano et micro-métrique) (utilisation du TiO_2 poreux dans la catalyse des gaz d'échappement)

Il est possible de jouer sur la nature chimique et d'introduire des nouvelles propriétés physiques, telle que des propriétés optiques, mécaniques, électroniques et magnétiques.

Les deux types de matériaux poreux sur lesquels ont porté nos études font partie de la catégorie appelée mésoporeux, c'est-à-dire qu'ils possèdent des pores allant de 2 à 50 nm de diamètre.

6.2 Le Si poreux.

6.2.1 Introduction

Au milieu du siècle dernier Uhler [88] et Turner [89] réalisèrent les premières couches de Si poreux. Les premières expériences effectuées n'avaient pas pour but de créer du Si poreux, il s'agissait d'un simple polissage du Si à l'aide d'acide fluorhydrique (HF). Durant ces amincissements, les chercheurs observèrent un changement de couleur de la surface du Si. Les premières suppositions rapportaient que ce changement de couleur résultait de la création d'un oxyde de Si (SiO_x).

C'est seulement quelques dizaines d'années plus tard que Watanabe [90] comprit que cette couche en surface n'était ni un dépôt, ni un oxyde, mais bien une couche ayant une certaine porosité. Il montra par la suite que cette couche de surface avait subi une dissolution partielle de la surface de Si. Ce n'est que plus tard, dans les années 1990, que l'on montra les propriétés de photoluminescence à température

ambiante du Si "poreux" [91].

De nos jours, la technique la plus couramment utilisée, est l'anodisation électrochimique dont le but est d'obtenir des zones où la création des pores sera préférentielle, comme par exemple, des défauts dans le substrat du Si.

Pour ce faire, une cellule d'anodisation fut développée [92]. Comme nous pouvons le voir sur la figure 6.2, le principe est assez simple. Le substrat de Si est plongé dans une cuve contenant un mélange HF et éthanol. Le substrat est posé sur une anode, afin que la face arrière ne soit pas attaquée. Par la suite un courant est appliqué entre le substrat et la cathode plongée dans la solution. Le mélange HF/éthanol attaque donc la surface, en l'oxydant et la désoxydant. Les défauts cristallins de surface servent de zones préférentielles d'attaque chimique. Cette technique permet d'obtenir des couches très homogènes de Si poreux, qu'ils soient colonnaires (Fig.6.3) ou en cristallites, en contrôlant le courant envoyé durant tout le procédé, ainsi que le temps d'exposition et la concentration de la solution.

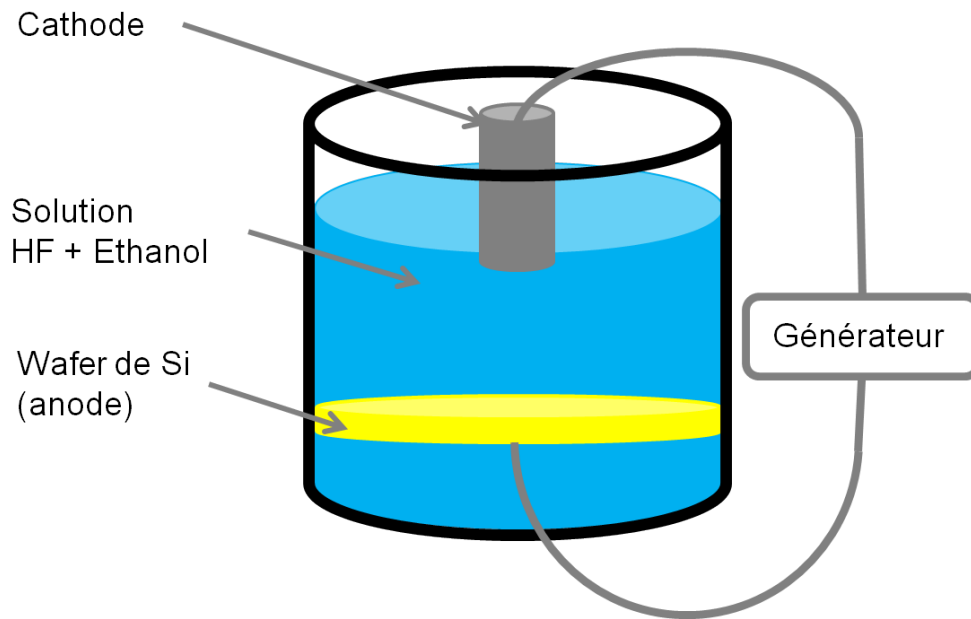


Fig. 6.2: Schéma d'une cellule d'anodisation communément utilisée de nos jours.

6.2.2 Les expériences et résultats

La morphologie des pores dépend du type de dopage du substrat. En effet, le dopage de type N (phosphore par exemple) permet d'obtenir des pores colonnaires. Le dopage de type P (bore), permet d'obtenir des pores plus circulaires avec des ramifications. Les parois de Si entre les pores contiennent des cristallites de taille nanométrique [93]. Nous avons choisi le Si poreux obtenu à partir d'un substrat de

type P, car c'est celui qui donne les meilleurs résultats en photoluminescence [94].

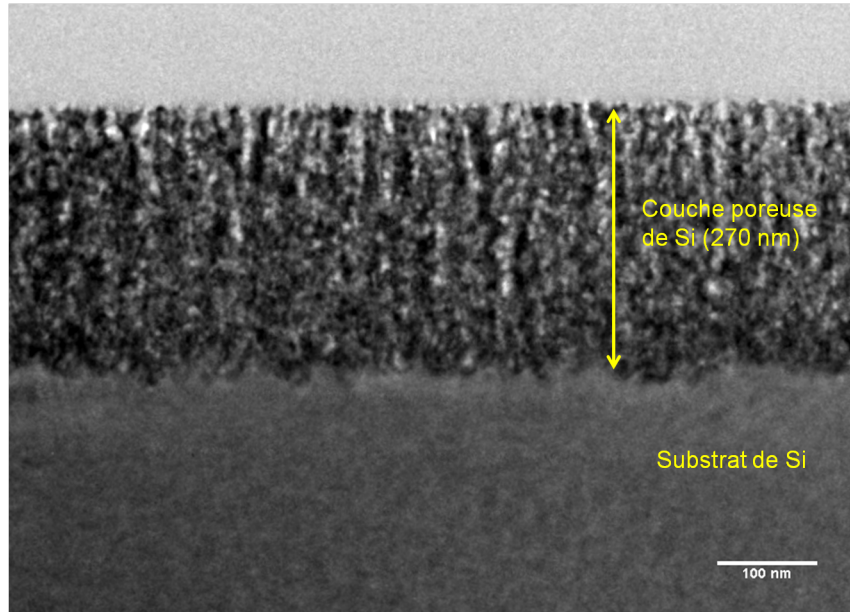


Fig. 6.3: Image MET en vue transverse de l'échantillon de Si poreux de 270 nm d'épaisseur.

Le but de cette étude est d'utiliser les parois du Si poreux qui sont recouvertes d'oxyde, comme couche tampon pour le démouillage de nano-gouttes de Ge. La présence de pores nanométriques augmente de deux ordres de grandeur la surface développée et permet d'avoir une densité de nano-gouttes bien supérieure à celle obtenue sur une surface plane. La difficulté est de faire pénétrer le Ge à l'intérieur des pores. Nous avons donc choisi un protocole expérimental d'épitaxie par SPE avec dépôt de Ge amorphe suivi d'un recuit ; procédé identique à celui suivi pour le démouillage des nanocristaux de Ge (et de Si) sur le SiO_2 . La quantité de Ge déposée (40nm) a été calculée afin de recouvrir toute la surface développée de 2 nm de Ge, dans le but de former des nanocristaux de 20nm de diamètre.

Une analyse EDX fut effectuée après la cristallisation par SPE de 40nm de Ge (Fig.6.4).

On remarque que le Ge a pénétré dans les pores du Si poreux sur une profondeur de 100 nm, il n'a donc pas atteint le fond des pores. Le Ge s'est déposé sur les parois et a formé des agrégats de Ge le long des pores. Le reste de Ge n'a donc pas pu pénétrer jusqu'au fond des pores. On remarque sur le cliché de diffraction de la figure 6.4, que la structure cristalline est toujours mono-cristalline. Le Ge a donc gardé l'orientation cristalline de la couche tampon de Si poreux.

Comme nous l'avons expliqué au dessus, nous avons utilisé du Si poreux dopé P, pour les propriétés optiques remarquables qu'il présente. Nous avons donc effectué des mesures de PL (en collaboration avec l'Université de Monastir en Tunisie [95])

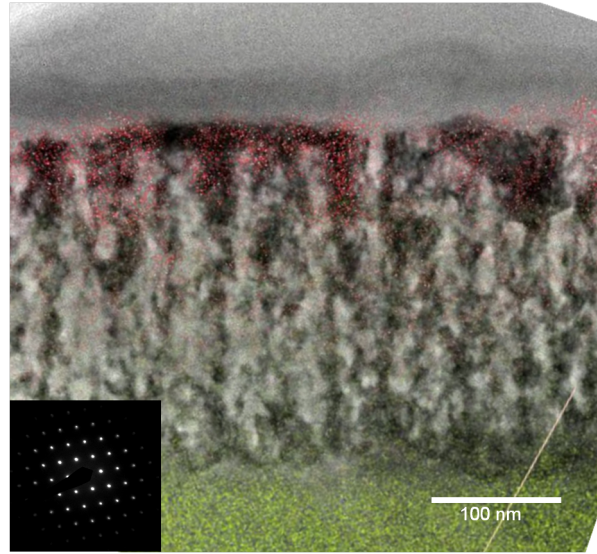


Fig. 6.4: Image TEM en vue transverse de l'échantillon de Si poreux après dépôt de 40nm Ge amorphe et après recuit. Les couleurs représentent les différents éléments présents dans l'échantillon et analysés par EDX : le rouge représente le Ge, et le jaune le Si.

sur un échantillon de Si poreux et sur un échantillon après dépôt de 40 nm et de 80nm de Ge.

La figure 6.5 montre les mesures effectuées sur ces échantillons, on peut constater que l'intensité du signal du Si poreux a presque doublé après dépôt de Ge, cependant, l'intensité du signal L est indépendante de l'épaisseur de la couche déposée. Nous suggérons donc que le Ge a pour effet de passiver la surface de Si poreux, ce qui augmente le signal de PL. La position en énergie identique du pic très large de PL indique qu'il n'y a pas de confinement quantique du Ge déposé, le pic est uniquement relié à la couche de Si poreux.

La couche de Ge déposée sert donc de couche de passivation de surface du Si poreux. Elle permet une meilleure absorption de la lumière par la couche poreuse. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué un dépôt de Si à la place du Ge. Nous avons obtenu la même intensité de signal de PL.

Nous pouvons en conclure que la nature de la couche de passivation n'a pas d'influence sur l'augmentation du signal de PL du Si poreux.

6.3 Le TiO_2

6.3.1 Introduction

TiO_2 est l'un des matériaux les plus réactifs et donc performant dans le domaine de la catalyse hétérogène, il est donc le plus utilisé. Il a également des propriétés

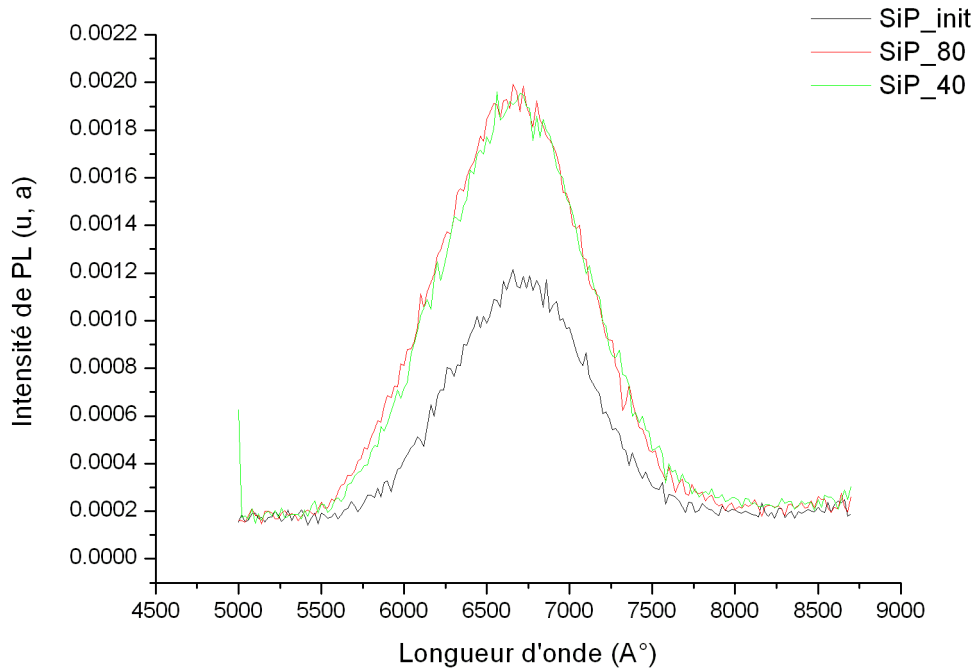


Fig. 6.5: Spectre de PL présentant un pic dans l'intensité du signal de PL obtenu sur le Si poreux. On peut remarquer que la présence de la couche de Ge déposée augmente l'intensité du signal de PL.

photosensibles pour certains éléments tels que les terres rares [96].

L'utilisation de matériau poreux à la place de matériau plan, conduit à une augmentation très importante de la surface active. En effet, si l'on prend une surface quelconque, l'introduction de pores dans cette surface augmente considérablement la surface en contact avec l'extérieur. En prenant un exemple simple comme sur la figure 6.6, en se basant sur un carré simple d'aire 9 (sans unité), si l'on creuse un seul pore d'aire 1 et de profondeur 1, on obtient une aire totale de 13. L'aire en surface ne change pas, surface + fond du pore, et nous rajoutons les bords du pore, donc 4. C'est pour cela que l'on parle d'augmentation très importante de la surface active.

Ainsi le nombre de sites d'adsorption augmente, ce qui permet d'accroître le nombre de sites de nucléation de nano-particules, comme nous avons pu le voir précédemment avec le FIB. De plus, ce confinement spatial de l'ordre de la dizaine de nanomètres, permet de contrôler l'emplacement et la taille des nanoparticules. Ce sont ces deux critères qui ont un impact fondamental sur les propriétés optiques des nanoparticules. De plus, un autre avantage des couches de TiO_2 est leur faible épaisseur, il est donc possible de les déposer en tant que revêtement transparent sur une surface, tout en gardant de bonnes propriétés optiques, tel-que la transmission

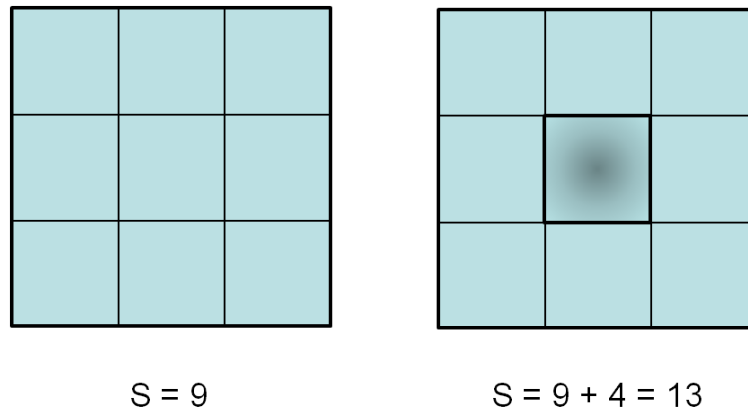


Fig. 6.6: Schéma de l'augmentation de l'aire d'une surface par l'introduction d'un pores.

de la lumière.

Dans cette étude, nous étudions l'utilisation de membranes de TiO_2 , comme couche tampon pour créer des sites préférentiels de germination des nanocristaux et ainsi les auto-organiser sur le réseaux poreux périodique.. Dans un premier temps, nous verrons son utilisation comme motif à grande échelle pour l'auto-organisation de boîtes de Ge. Dans un deuxième temps, nous étudierons les propriétés de PL des membranes après auto-organisation des nanocristaux de Ge. Le TiO_2 se compose de nanocristallites ayant différentes phases cristallines : l'anatase, le brookite et le rutile. Dans notre cas nous avons étudié des échantillons possédant deux phases : l'anatase et le rutile (Fig.6.7).

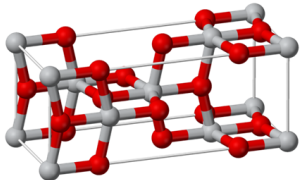
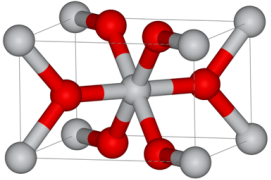
	Anatase	Rutile
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Paramètres de maille	$a = b = 3,784 \text{ \AA}$ $c = 9,515 \text{ \AA}$	$a = b = 4,594 \text{ \AA}$ $c = 2,959 \text{ \AA}$
Nombre de motifs par maille	4	2
Maille élémentaire		

Fig. 6.7: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques des deux principales phases du TiO_2 [2].

En 1972, A. Fujishima et K. Honda ont montré qu'il était possible à une électrode

de TiO_2 d'émettre une paire électron-trou sous une excitation UV [97]. Les premières études ont montré que le TiO_2 était un semi-conducteur très prometteur pour des applications photo-électriques.

En effet suivant les structures, différents gap optiques furent observés.

- Pour la structure rutile, la valeur calculée de la bande interdite directe est de 3,05 eV. Expérimentalement, la valeur mesurée fut de 3,06 eV [98].
- Pour la structure anatase, la valeur théorique est de 3,26 eV. Les valeurs mesurées expérimentalement, sont légèrement différentes : 3,20 eV [99] et 3,42 eV [2] respectivement.

Ces deux structures ont aussi des bandes interdites indirectes. Elles sont de 2,93 eV pour le rutile et à 3,00 eV pour l'anatase [100]. Ce semi-conducteur possède un gap optique qui le place dans la région ultraviolette du spectre du soleil.

Elles sont donc beaucoup plus élevées que celles du Si 1,12 eV et du Ge 0,66 eV.

Même si le pic d'intensité du spectre du soleil se situe dans le visible, il est possible en dopant le TiO_2 de modifier sa zone d'absorption. Des études furent menées par S. Chatterjee [101], en déposant une couche de TiO_2 -Ge sur un substrat de silicium. Du fait de l'incorporation de Ge dans le TiO_2 , il a été possible d'observer par MET, les gouttes de Ge dans la matrice de TiO_2 . Une distribution de taille de gouttes fut observée, ces dernières ayant un diamètre compris entre 1 nm et 25 nm.

Ces différences de diamètre offrent des propriétés optiques complémentaires. En effet, cela permet de modifier le gap optique de la structure. Le Ge sous forme de nano-gouttes permet d'absorber des énergies comprises entre 0,7 eV (nano-gouttes de 50 nm de diamètre) et 1,8 eV (nano-gouttes de 5 nm de diamètre) [56]. Il a été montré que cette augmentation de bande interdite est représentative de l'effet de confinement quantique.

Nos études se sont concentrées sur les interactions de surface entre le TiO_2 et le Ge.

6.3.2 Les expériences et résultats

Nous avons étudié des membranes de TiO_2 poreuses, déposées sur du SiO_2 (échantillons obtenus en collaboration avec le Collège de France. Trois différentes porosités, qui peuvent être référencées comme méso-poreuses, furent étudiées : (Fig. 6.8)

1. pores larges (50 nm de diamètres).
2. pores moyens (40 nm de diamètres).
3. pores petits (25 nm de diamètres).

Les échantillons que nous utilisons, ont été obtenus par la technique de sol-gel. Cette technique permet, à partir de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir,

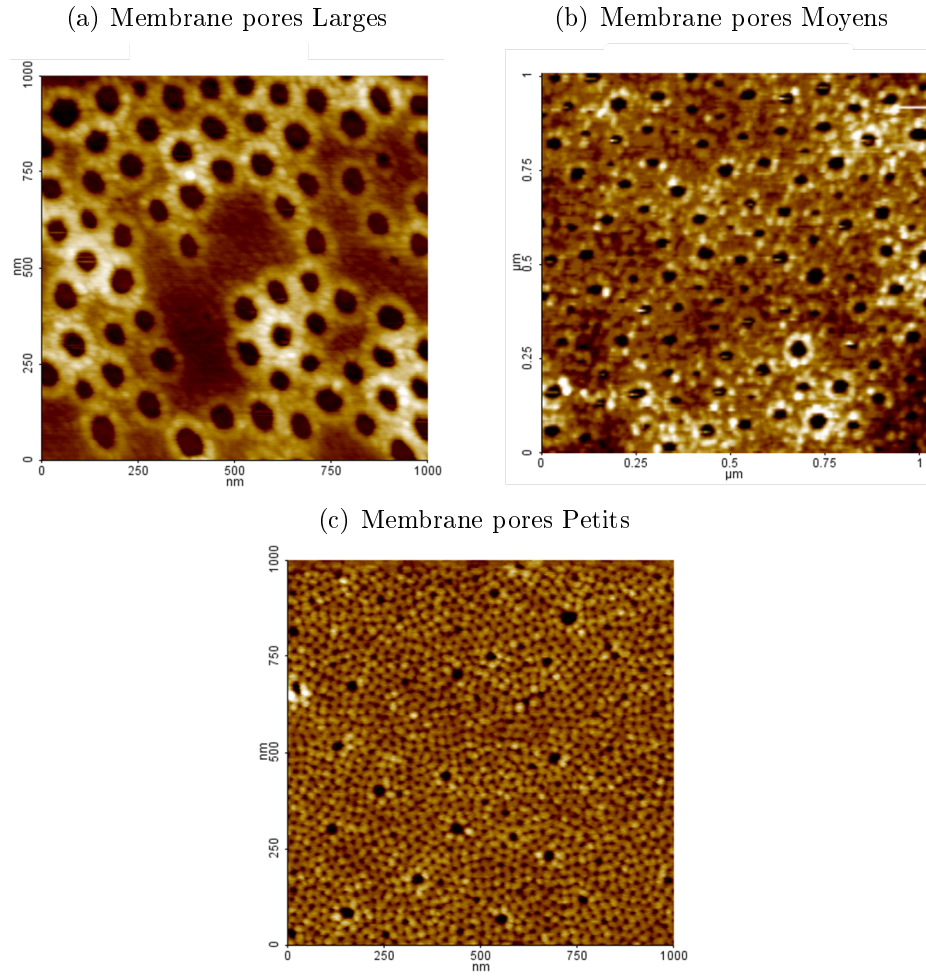


Fig. 6.8: Image AFM des différentes membranes de TiO_2 utilisées.

par des réactions chimiques spécifiques d'hydrolyse et de condensation, des réseaux d'oxydes à température ambiante.

Les études préliminaires réalisées consistèrent à étudier la stabilité de cette membrane de TiO_2 afin de déterminer les conditions expérimentales de nettoyage thermique des couches in situ. En effet, contrairement au SiO_2 qui supporte des températures 850°C - 900°C , le TiO_2 ne reste pas stable à haute température. Un premier essai de recuit fut effectué à 750°C . Comme nous pouvons le constater sur la Fig. 6.9, nous observons une transition de phase et une transition morphologique (avec la formation de nanocristaux) de la membrane à cette température, la membrane est donc instable à 750°C . Un second essai fut effectué à plus basse température, à 500°C . A cette température, la couche de TiO_2 n'a pas été modifiée par le recuit et est donc stable à cette température.

Tous les flash thermiques de nettoyage des couches furent effectués à 450°C afin de maintenir la stabilité des membranes.

Le protocole expérimental fut le suivant :

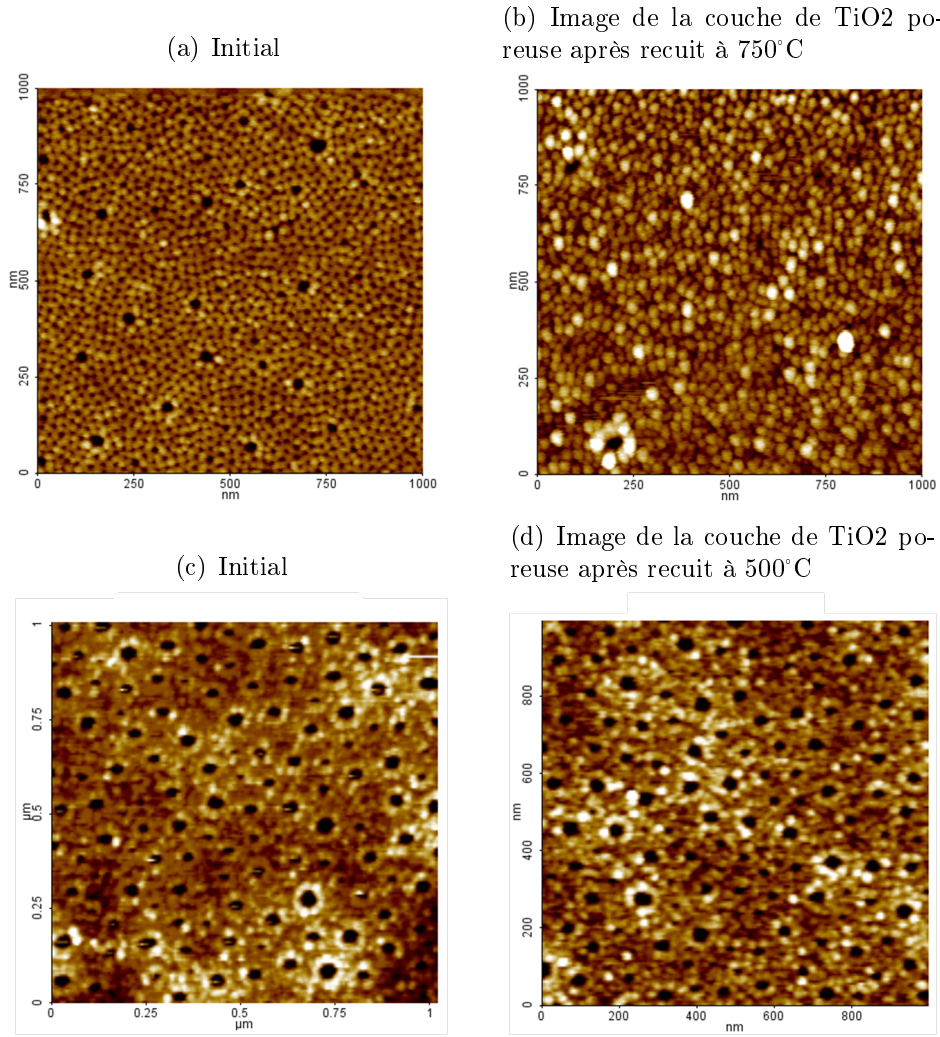


Fig. 6.9: Stabilité des membranes de TiO₂ avec la température. Au delà de 750°C, la structure est altérée.

1. Étape 1 : Flash thermique de nettoyage de la couche de TiO₂ à 450°C pendant 20 min.
2. Étape 2 : Refroidissement de l'échantillon à température ambiante.
3. Étape 3 : Dépôt du Ge amorphe sur la surface de l'échantillon.
4. Étape 4 : Recuit (450°C) de démouillage pour former les gouttes de Ge ; suivi par RHEED de la cristallisation du Ge.

Nous avons procédé à une série d'échantillons, en utilisant les différentes porosités de TiO₂. Comme nous pouvons le voir sur les images AFM de la figure 6.10, après démouillage, les nanocristaux de Ge, ont formé des motifs de "collier de perle" et ont décoré les pourtours des pores de la membrane.

Après l'observation par AFM de l'auto-organisation des nanocristaux de Ge, des spectres de (PL) furent effectués, en collaboration avec N. Rowell (NRCC- Ca-

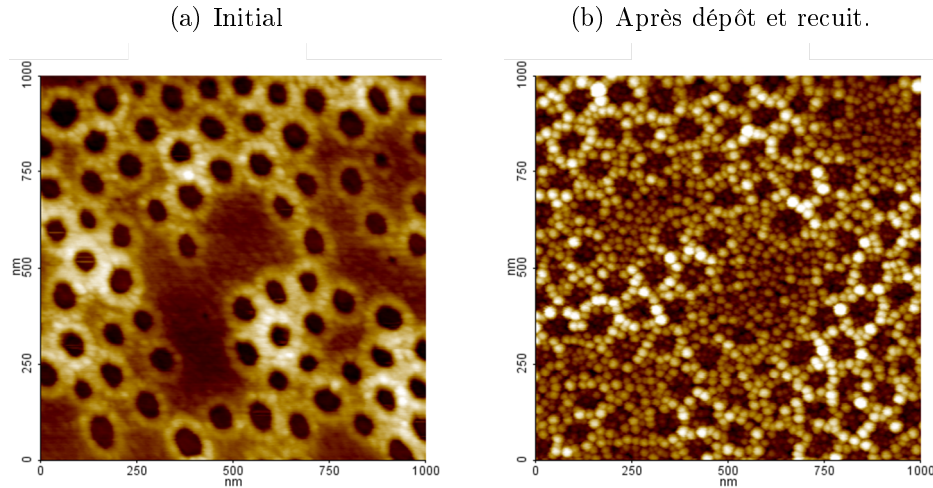


Fig. 6.10: Image AFM des NCs de Ge obtenus par démouillage à 450°C pendant 20 min d'un dépôt de 6 nm de Ge amorphe sur TiO₂.

nada) [102]. Les mesures de PL avaient pour but de déterminer le confinement quantique dans des NCs de Ge auto-organisés. Les mesures ont été effectuées sur des NCs de différentes tailles et de les comparer aux mesures effectuées des NCs déposés de façon aléatoire sur du SiO₂ [103].

Pour ces mesures, nous avons utilisé les trois différentes tailles de pores du TiO₂ (Fig.6.11).

Nom de l'échantillon	Epaisseur déposée (nm)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (min)
P01	6	750	20
L01	6	450	20
M01	2	500	20

Fig. 6.11: Caractéristique des couches de Ge déposées sur le TiO₂. (P : petits pores, M : pores moyens, L : pores larges)

Les spectres de PL associés aux échantillons se trouvent sur la figure 6.12. Ils ont été obtenus à 5K avec un laser de 20 mW à une longueur d'onde de 458 nm. Les pics se situant au delà de 1000 meV sont attribués à la recombinaison des excitons dans le substrat de Si. La partie du spectre en dessous de 900 meV est attribuée à la recombinaison à l'intérieur des gouttes de Ge. L'intensité et l'énergie du signal PL varie en fonction de la taille des gouttes et de leur densité.

En comparant les images AFM (Fig.6.13) obtenues après démouillage, on observe que les échantillons L01 et M01 ont une topographie similaire, et ceci se retrouve sur les spectres de PL, qui ont la même allure. On remarque aussi, que l'échantillon

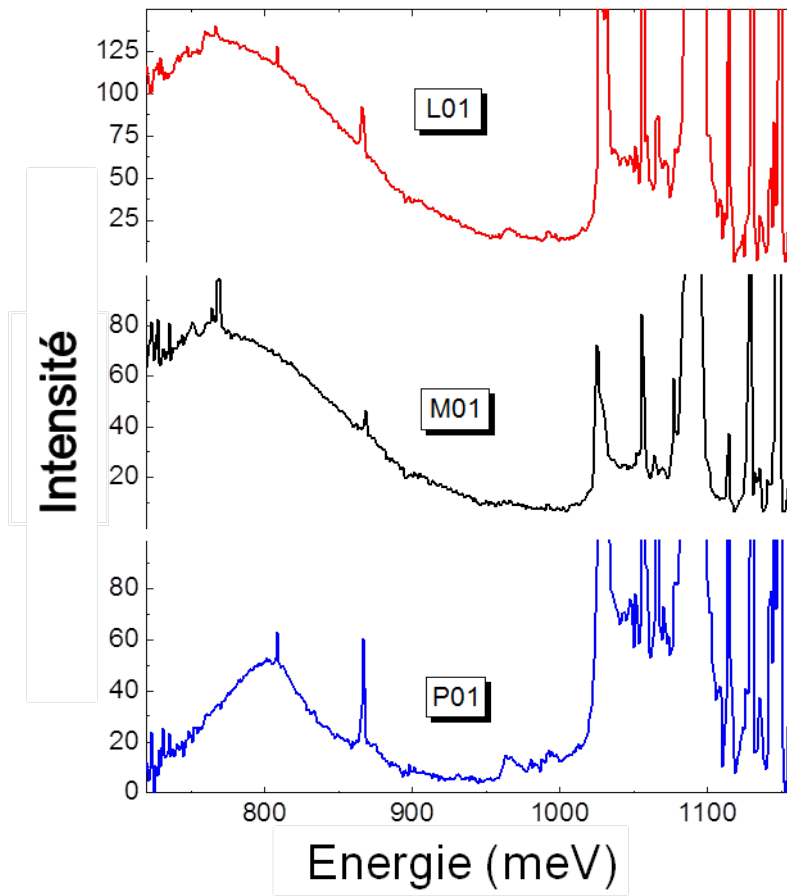


Fig. 6.12: Spectres de PL obtenus à 5K avec un laser de 20 mW à une longueur d'onde de 458 nm.

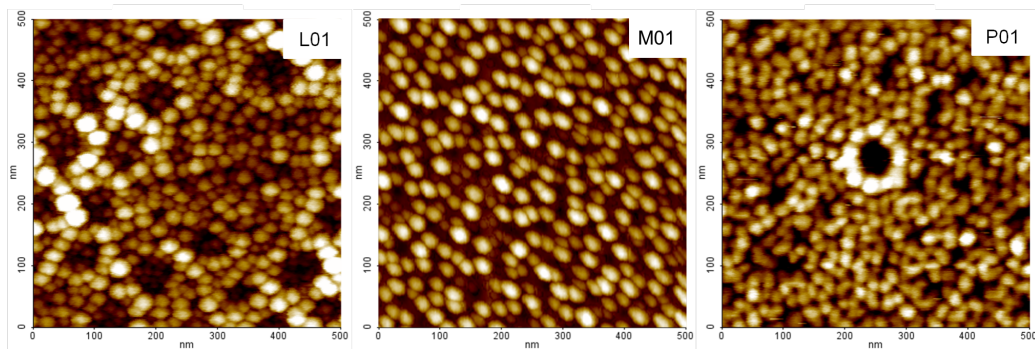


Fig. 6.13: Images AFM des NCs obtenus par démouillage d'une couche de 6nm de Ge amorphe.

P01 possède une topographie différente, ce qui est relié à un spectre de PL différent aussi.

En se basant sur le modèle de liaisons fortes (tight binding model) [52], il est possible de prédire le diamètre moyen des gouttes en fonction de leur gap optique.

De plus, par AFM il est possible de déterminer la distribution en taille des NCs obtenus. Les résultats obtenus par mesure AFM et par PL sont comparés sur la figure 6.14. On peut remarquer la corrélation entre les mesures PL et AFM pour les échantillons L01 et M01.

La comparaison montre que pour les tailles moyennes et grandes, les mesures AFM donnent une valeur juste de la taille des NCs et le confinement quantique calculé par TB est en accord avec les spectres de PL pour les tailles mesurées par AFM. Par contre, en ce qui concerne les petites tailles, les spectres de PL montrent un confinement quantique plus important, qui correspondrait à des tailles de NCs plus faibles que celles mesurées par AFM. Cette différence est expliquée par la courbure de la pointe AFM qui induit un artefact de mesure assez important pour les NCs de très petite taille et très denses. Ce phénomène a déjà été observé pour des NCs obtenus par démouillage sur une couche de SiO_2 . Nous voyons donc que grâce à la PL il est possible de déterminer la distribution en taille des NCs auto-organisés sur le TiO_2 poreux. Les pics de PL sont représentatifs d'un confinement quantique 3D dans les NCs de Ge. Cependant la distribution en taille reste élevée (pic large).

Cette technique de caractérisation par PL, a permis de montrer qu'il était possible de déduire la taille des NCs grâce au confinement quantique mis en évidence sur le signal de PL obtenu et en ajustant le modèle TB avec les mesures AFM effectuées au préalable. Par ailleurs, la PL permet aussi d'obtenir d'autres informations sur la structure de l'échantillon, comme par exemple les défauts cristallins étendus ou ponctuels, les impuretés.

Cette étude montre que le TiO_2 peut être utilisé pour auto-organiser les NCs de Ge (Fig.6.15). Néanmoins, le but initial qui était de faire démouiller de façon préférentielle les NCs de Ge dans les pores du TiO_2 et de contrôler leur diamètre par celui des pores n'a pas été atteint. Nous expliquons ce résultat par la présence de SiO_2 au fond des pores. Les liaisons Ge- SiO_2 et Ge- TiO_2 étant proches, il n'y a donc pas eu de germination préférentielle des NCs de Ge sur le SiO_2 (au fond des pores).

Pour permettre un meilleur contrôle de la distribution en taille des NCs de Ge, durant les prochaines expériences, le SiO_2 au fond des pores doit être éliminé avant tout dépôt de Ge. L'utilisation de la technique de décapage par ions réactifs (RIE : reactive ion etching) pourrait permettre le nettoyage du fond des pores. Cette technique est à l'étude actuellement. Par ailleurs, cette technique pourrait aussi être utilisée pour transférer les motifs du TiO_2 poreux sur le substrat de silicium.

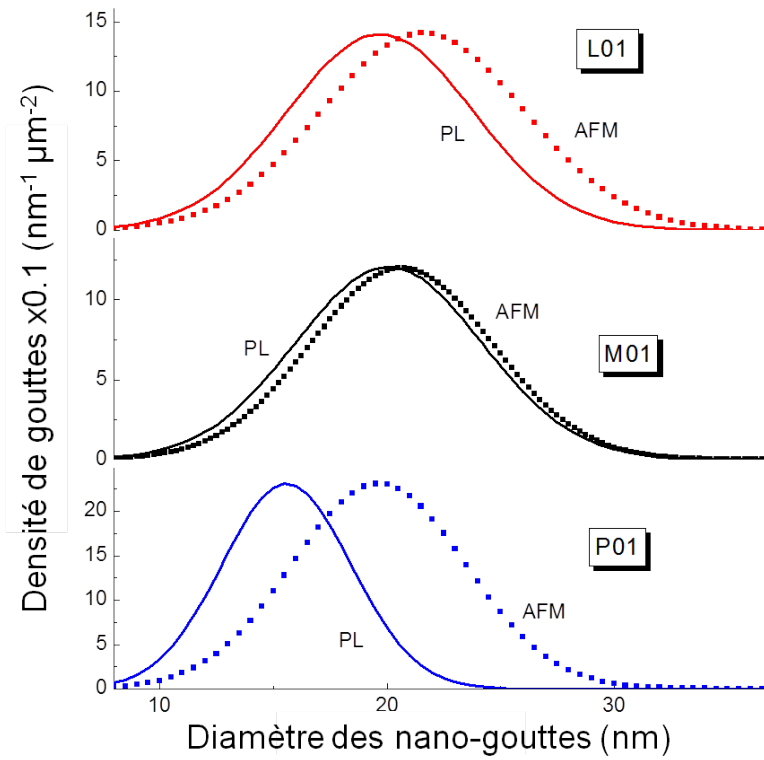


Fig. 6.14: Comparaison de la taille moyenne et de la densité des nano-gouttes de Ge sur TiO₂, (a) mesurées par AFM et (b) calculée par le modèle des liaisons fortes à partir des mesures de l'énergie de la bande interdite par PL.

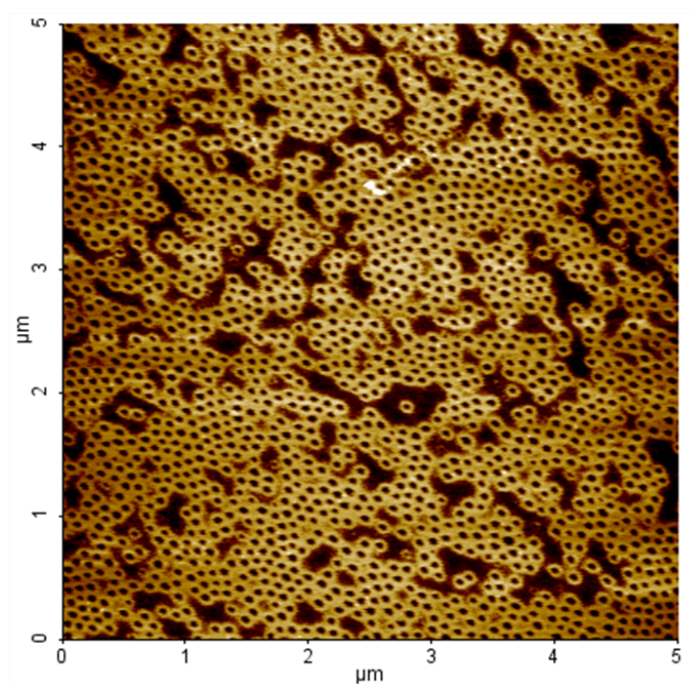


Fig. 6.15: Image AFM d'une surface de Si, après le transfert par RIE, des motifs de pore de TiO_2 .

7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le but de ces travaux était de comprendre les phénomènes d'auto-organisation de la matière sur des surfaces nano-structurées. Les études se sont concentrées sur des nanostructuration soit par faisceaux d'ions, soit par couche tampon méso-poreuse (SiO_2 et TiO_2).

Les différents équipements que j'ai utilisés sont le bâti d'épistaxis par jets moléculaires sous ultra-vide (EJM); la microscopie électronique en balayage (MEB) et en transmission (MET) et les techniques d'analyse et de diffraction attachées (EDX, SAED, EELS); la microscopie en champ proche (AFM); la nanostructuration par FIB, le banc de photoluminescence (PL). ces techniques ont permis d'effectuer des études systématiques pour améliorer la compréhension des différents mécanismes mis en jeux dans le démouillage et dans l'auto-organisation de la matière sur les différentes surfaces étudiées.

Cette auto-organisation est contrôlée par différents phénomènes physiques tels que : l'énergie de surface, l'énergie élastique, la diffusion de surface les différents régimes de croissance que nous avons pu rencontrer lors de ces études l'un ou l'autre de ces différents phénomènes. Nous avons pu comparer les différents modes de croissance en fonction des paramètres expérimentaux de dépôt et de recuit afin de trouver les meilleurs protocoles expérimentaux pour obtenir une auto-organisation optimisée. Dans un second temps les structures réalisées ont été étudiées (caractérisations électriques et optiques) en relation avec leurs propriétés morphologiques et structurales.

Nous avons montré tout d'abord les possibilités d'auto-organisation sur différents types de motifs suivant le mode de croissance utilisé. Après cette étude non-exhaustive des différentes techniques de lithographie, nous nous sommes concentrés sur le lithographie ionique.

Dans notre cas, nous avons utilisé une colonne FIB Dual-Beam (FIB et SEM) possédant un filtre de masse. Ce dernier permet l'utilisation de sources ioniques à base d'alliages AuSi ou AuGe par exemple.

Pour comparaison, nous avons aussi utilisé une source d'ions Ga^{2+} (la plus communément utilisée).

L'utilisation de la source d'alliage AuSi, a permis de comprendre l'utilisation d'un filtre de masse pour séparer les différents ions présents dans cet alliage (environ dix

différents).

Les avantages de l'utilisation de la source d'alliage métallique étaient :

- d'une part, l'utilisation d'ions silicium afin de s'affranchir de la contamination des surfaces par le gallium lors de la gravure, et donc de limiter les protocoles de nettoyage chimique qui induisent souvent le dépôt de matière organique de la surface
- d'autre part, la possibilité de déposer de façon organisée des atomes d'or sur la surface afin de les utiliser pour la croissance de nano-fils.

En plus de ces études d'auto-organisation, nous avons voulu savoir s'il était possible d'utiliser les techniques de démouillage avec une implantation d'ions manganèse, dans le but d'obtenir des nano-gouttes de germanium dopées. Les analyses SQUID ont montré que dans certains cas, les nano-gouttes possédaient un moment magnétique très faible, qui est liée à la très faible quantité de manganèse implanté. Cependant nous savons qu'en augmentant la quantité de manganèse implanté, nous aurons la création d'agrégat de Mn. Il est possible de pouvoir utiliser l'implantation de Mn dans des couches continues amorphes et de faire cristalliser ces dernières en utilisant l'épitaxie en phase solide afin de s'affranchir de la création de grains de Mn et de défauts cristallins.

L'utilisation de membranes de TiO_2 a montré qu'il était possible d'obtenir de larges surfaces avec des motifs organisés et de pouvoir effectuer de l'auto-organisation de nano-gouttes de Ge dessus.

Les deux grands axes étudiés au sein de l'équipe NSCE actuellement sont :

Le transfert des motifs de TiO_2 par RIE sur la surface de silicium (cf études de C. Herrier). Un traitement chimique permet d'éliminer le TiO_2 de la surface et ainsi d'obtenir des motifs organisés à grande échelle sur Si.

Les études faites par FIB s'orientent vers l'auto-organisation de nano-fils de Si ou coeur-coquille de Si/Ge de différentes façons :

- en utilisant le Au comme précurseur de croissance pour les nano-fils (E. Gomes).
- en gravant directement un substrat de Si ou SiGe pour obtenir des piliers gravés directement dans le substrat (M. Aouassa).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] David T. Danielson, Daniel K. Sparacin, Jurgen Michel, and Lionel C. Kimerling. Surface-energy-driven dewetting theory of silicon-on-insulator agglomeration. *Journal of Applied Physics*, 100(8) :083507–10, October 2006.
- [2] Shang-Di Mo and W. Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide : Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19) :13023–13032, May 1995.
- [3] A Karmous, A Cuenat, A Ronda, I Berbezier, S Atha, and R Hull. Ge dot organization on si substrates patterned by focused ion beam. *Applied Physics Letters*, 85(26) :6401–6403, December 2004. WOS :000225785300027.
- [4] A Karmous, I Berbezier, and A Ronda. Formation and ordering of ge nanocrystals on SiO₂. *Physical Review B*, 73(7), February 2006. WOS :000235668900083.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. (111) facets as the origin of reconstructed au(110) surfaces. *Surface Science*, 131(1) :L379–L384, August 1983.
- [6] J. Tersoff, N.D. Lang, Joseph A. Stroscio, and William J. Kaiser. 1. theory of scanning tunneling microscopy. In *Scanning Tunneling Microscopy*, volume Volume 27, pages 1–29. Academic Press, 1993.
- [7] Stéphane Andrieu and Pierre Müller. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. L'Editeur : EDP Sciences, 2005.
- [8] J Tersoff. Self-organized epitaxial growth of low-dimensional structures. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 3(1–3) :89–91, October 1998.
- [9] J. Tersoff. Stress-induced roughening in epitaxial growth. *Applied Surface Science*, 102 :1–2, August 1996.
- [10] M.A. Lutz, R.M. Feenstra, P.M. Mooney, J. Tersoff, and J.O. Chu. Facet formation in strained si_{1-x} ge_x films. *Surface Science*, 316(3) :L1075–L1080, September 1994.
- [11] V. I Vdovin. Misfit dislocations in epitaxial heterostructures : Mechanisms of generation and multiplication. *physica status solidi (a)*, 171(1) :239–250, January 1999.

-
- [12] C. G Tuppen and C. J Gibbings. A quantitative analysis of strain relaxation by misfit dislocation glide in Si_{1-x}Ge_x/Si heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 68(4) :1526–1534, August 1990.
- [13] E. A. Stach, K. W. Schwarz, R. Hull, F. M. Ross, and R. M. Tromp. New mechanism for dislocation blocking in strained layer epitaxial growth. *Physical Review Letters*, 84(5) :947–950, January 2000.
- [14] M. T Currie, S. B Samavedam, T. A Langdo, C. W Leitz, and E. A Fitzgerald. Controlling threading dislocation densities in ge on si using graded SiGe layers and chemical-mechanical polishing. *Applied Physics Letters*, 72(14) :1718–1720, April 1998.
- [15] Ernst Bauer. Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. i. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110(1-6) :372–394, January 1958.
- [16] Scriven L.E. Physics and applications of dip coating and spin coating. In *Better ceramics through chemistry III*, pages 717–729. 1988.
- [17] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, and C.S. Ashley. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147–148 :424–436, 1992.
- [18] H. Dislich. Thin films prepared by dip coating. *Thin Solid Films*, 90(3) :295, April 1982.
- [19] H. Dislich. Sol-gel : Science, processes and products. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80(1–3) :115–121, March 1986.
- [20] A.Y. Cho and J.R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry*, 10, Part 3 :157–191, 1975.
- [21] F Hartley and C Malek. Nanometer x-ray lithography. *JPL Technical Report Server*, 1999.
- [22] Intel and Fabtech semiconductor. http://www.fabtech.org/index.php?option=com_content&task=view&id=1&Itemid=1 2004.
- [23] P B Sahoo, R Vyas, M Wadhwa, and S Verma. Progress in deep-uv photore-sists. *Bulletin of Materials Science*, 25(6) :553–556, November 2002.
- [24] G. L. -T Chiu and J. M Shaw. Optical lithography : Introduction. *IBM Journal of Research and Development*, 41(1.2) :3–6, January 1997.
- [25] R. Hild, G. Nitzsche, and U. Altenburger. Superresolution lithography from the viewpoint of partially coherent imaging theory part i : Line and space structures. *Microelectronic Engineering*, 26(2) :71–92, April 1995.
- [26] M. D Levenson, N. S Viswanathan, and R. A Simpson. Improving resolution in photolithography with a phase-shifting mask. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(12) :1828– 1836, December 1982.

-
- [27] F. Cerrina. Application of x-rays to nanolithography. *Proceedings of the IEEE*, 85(4) :644–651, April 1997.
- [28] E Di Fabrizio, R Fillipo, S Cabrini, R Kumar, F Perennes, M Altissimo, L Businaro, D Cojac, L Vaccari, M Prasciolu, and P Candeloro. X-ray lithography for micro- and nano-fabrication at ELETTRA for interdisciplinary applications. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(33) :S3517–S3535, August 2004.
- [29] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J. -P Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, and H. Wolf. Printing meets lithography : Soft approaches to high-resolution patterning. *IBM Journal of Research and Development*, 45(5) :697–719, September 2001.
- [30] S. Y Chou. Patterned magnetic nanostructures and quantized magnetic disks. *Proceedings of the IEEE*, 85(4) :652–671, April 1997.
- [31] M. Häffner, A. Heeren, M. Fleischer, D.P. Kern, G. Schmidt, and L.W. Mollenkamp. Simple high resolution nanoimprint-lithography. *Microelectronic Engineering*, 84(5–8) :937–939, August 2007.
- [32] T.R. Groves, D. Pickard, B. Rafferty, N. Crosland, D. Adam, and G. Schubert. Maskless electron beam lithography : prospects, progress, and challenges. *Microelectronic Engineering*, 61–62 :285–293, July 2002.
- [33] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, and E.J. Heller. Quantum corrals. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 83(1–3) :98–108, May 1995.
- [34] Phaeton Avouris. Manipulation of matter at the atomic and molecular levels. *Acc. Chem. Res.*, 28(3) :95–102, 1995.
- [35] Bykov Victor A. Langmuir-Blodgett films and nanotechnology. *Biosensors and Bioelectronics*, 11(9) :923–932, 1996.
- [36] E. B Cooper, S. R Manalis, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S. C Minne, T. Hunt, and C. F Quate. Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 75(22) :3566–3568, November 1999.
- [37] Michel Despont. IBM nanoscale probe storage system leverages SOI in new frontiers | advanced substrate news. <http://www.advancedsubstratenews.com/2006/07/ibm-nanoscale-probe-storage-system-leverages-soi-in-new-frontiers/>.
- [38] Swanson L.W. Liquid metal ion sources : Mechanism and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 218(1–3) :347–353, December 1983.

-
- [39] R. L Seliger, J. W Ward, V. Wang, and R. L Kubena. A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size. *Applied Physics Letters*, 34(5) :310–312, March 1979.
- [40] J. Gierak, E. Bourhis, M. N. Mérat Combes, Y. Chriqui, I. Sagnes, D. Mailly, P. Hawkes, R. Jede, L. Bruchhaus, L. Bardotti, B. Prével, A. Hannour, P. Mélinon, A. Perez, J. Ferré, J. -P. Jamet, A. Mougin, C. Chappert, and V. Mathet. Exploration of the ultimate patterning potential achievable with focused ion beams. *Microelectron. Eng.*, 78-79 :266–278, March 2005.
- [41] Willy Wien. Untersuchungen über die electrische entladung in verdünnten gasen. *Annalen der Physik*, 301(6) :440–452, January 1898.
- [42] W H J Andersen. Optimum adjustment and correction of the wien filter. *British Journal of Applied Physics*, 18(11) :1573–1579, November 1967.
- [43] Observatoire français des techniques avancées and Observatoire français des techniques avancées. *Nanocomposants et nanomachines*. OFTA, Paris, 2001.
- [44] R. G. Linford. The derivation of thermodynamic equations for solid surfaces. *Chem. Rev.*, 78(2) :81–95, 1978.
- [45] Victor Cofman. The scientific papers of willard gibbs. *Science*, 66(1717) :510–510, November 1927.
- [46] P. G. de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3) :827–863, July 1985.
- [47] William W Mullins. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity. *Journal of Applied Physics*, 30(1) :77–83, January 1959.
- [48] Alexander A. Shklyaev, Motoshi Shibata, and Masakazu Ichikawa. High-density ultrasmall epitaxial ge islands on si(111) surfaces with a SiO₂ coverage. *Physical Review B*, 62(3) :1540, July 2000.
- [49] Bin Yang, Pengpeng Zhang, D. E. Savage, M. G. Lagally, Guang-Hong Lu, Minghuang Huang, and Feng Liu. Self-organization of semiconductor nanocrystals by selective surface faceting. *Physical Review B*, 72(23) :235413, December 2005.
- [50] Alexander Konchenko, Yasuo Nakayama, Iwao Matsuda, Shuji Hasegawa, Yoshiaki Nakamura, and Masakazu Ichikawa. Quantum confinement observed in ge nanodots on an oxidized si surface. *Physical Review B*, 73(11) :113311, March 2006.
- [51] C Bostedt, T van Buuren, J M Plitzko, T Müller, and L J Terminello. Evidence for cubic phase in deposited germanium nanocrystals. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(7) :1017–1028, February 2003.

-
- [52] Y. M Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo. Quantum confinement in germanium nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 77(8) :1182–1184, August 2000.
- [53] M. Zacharias and P. M Fauchet. Blue luminescence in films containing ge and GeO₂ nanocrystals : The role of defects. *Applied Physics Letters*, 71(3) :380–382, July 1997.
- [54] Martin M. Rieger and P. Vogl. Electronic-band parameters in strained Si_{1-x}Ge_x alloys on Si_{1-y}Ge_y substrates. *Physical Review B*, 48(19) :14276–14287, November 1993.
- [55] Erwan Dornel. *Évolution morphologique par diffusion de surface et application à l'étude du démouillage de films minces solides*. PhD thesis, UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER, GRENOBLE UNIVERSITÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE ET DE LA SANTÉ DE GRENOBLE, 2007.
- [56] Alim Karmous. *Auto-organisation de boîtes quantiques de Ge sur des substrats nanostructurés*. PhD thesis, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2006.
- [57] F Meier and Boris Petrovich Zakharchenia. *Optical orientation*. North-Holland ; Sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam ; New York ; New York, 1984.
- [58] A.G. Aronov and G.E. Pikus. Spin injection in semiconductors. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 10(6) :1177, 1976.
- [59] M. Oestreich, J. Hübner, D. Hägele, P. J Klar, W. Heimbrodt, W. W Rühle, D. E Ashenford, and B. Lunn. Spin injection into semiconductors. *Applied Physics Letters*, 74(9) :1251–1253, March 1999.
- [60] D. Hägele, M. Oestreich, W. W Rühle, N. Nestle, and K. Eberl. Spin transport in GaAs. *Applied Physics Letters*, 73(11) :1580–1582, September 1998.
- [61] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 281(5379) :951–956, August 1998.
- [62] R. C. Jaklevic, John Lambe, A. H. Silver, and J. E. Mercereau. Quantum interference effects in josephson tunneling. *Physical Review Letters*, 12(7) :159–160, February 1964.
- [63] P. W. Anderson and J. M. Rowell. Probable observation of the josephson superconducting tunneling effect. *Physical Review Letters*, 10(6) :230–232, March 1963.
- [64] JS Custer, A POLMAN, and HM VANPINXTEREN. Erbium in crystal silicon - segregation and tapping during solid-phase epitaxy of amorphous-silicon. *Journal of Applied Physics*, 75(6) :2809–2817, March 1994. WOS :A1994NB41300012.

-
- [65] A. Mattoni and L. Colombo. Boron ripening during solid-phase epitaxy of amorphous silicon. *Physical Review B*, 69(4) :045204, January 2004.
- [66] S. Solmi, E. Landi, and F. Baruffaldi. High-concentration boron diffusion in silicon : Simulation of the precipitation phenomena. *Journal of Applied Physics*, 68(7) :3250–3258, October 1990.
- [67] L. Csepregi, E. F Kennedy, J. W Mayer, and T. W Sigmon. Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from si-implanted amorphous si. *Journal of Applied Physics*, 49(7) :3906–3911, July 1978.
- [68] Noam Bernstein, Michael J. Aziz, and Efthimios Kaxiras. Atomistic simulations of solid-phase epitaxial growth in silicon. *Physical Review B*, 61(10) :6696–6700, March 2000.
- [69] Guo-Quan Lu, Eric Nygren, and Michael J Aziz. Pressure-enhanced crystallization kinetics of amorphous si and ge : Implications for point-defect mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 70(10) :5323–5345, November 1991.
- [70] McCallum J.C. The kinetics of dopant-enhanced solid phase epitaxy in h-free amorphous silicon layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 148(1–4) :350–354, January 1999.
- [71] A.C.Y. Liu, J.C. McCallum, and P.N.K. Deenapanray. The effect of potassium on the rate of solid phase epitaxy in silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 190(1–4) :777–781, May 2002.
- [72] B. C. Johnson and J. C. McCallum. Dopant-enhanced solid-phase epitaxy in buried amorphous silicon layers. *Physical Review B*, 76(4) :045216, July 2007.
- [73] A. Gouye, I. Berbezier, L. Favre, G. Amiard, M. Aouassa, Y. Campidelli, and A. Halimaoui. Low-temperature solid phase epitaxy for integrating advanced source/drain metal-oxide-semiconductor structures RID b-3429-2010. *Applied Physics Letters*, 96(6), February 2010. WOS :000274516900056.
- [74] A. Gouye, I. Berbezier, L. Favre, M. Aouassa, G. Amiard, A. Ronda, Y. Campidelli, and A. Halimaoui. Insights into solid phase epitaxy of ultrahighly doped silicon RID b-3429-2010. *Journal of Applied Physics*, 108(1), July 2010. WOS :000280000400026.
- [75] T. Motooka, K. Nisihira, S. Munetoh, K. Moriguchi, and A. Shintani. Molecular-dynamics simulations of solid-phase epitaxy of si : Growth mechanisms. *Physical Review B*, 61(12) :8537–8540, March 2000.
- [76] F Wu and MG Lagally. Ge-induced reversal of surface stress anisotropy

- on si(100). *Physical Review Letters*, 75(13) :2534–2537, September 1995. WOS :A1995RV95000021.
- [77] DJ Shu, F Liu, and XG Gong. Simple generic method for predicting the effect of strain on surface diffusion RID d-6532-2011. *Physical Review B*, 64(24), December 2001. WOS :000173082500104.
- [78] Richard L Schwoebel and Edward J Shipsey. Step motion on crystal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 37(10) :3682–3686, September 1966.
- [79] Richard L Schwoebel. Step motion on crystal surfaces. II. *Journal of Applied Physics*, 40(2) :614–618, February 1969.
- [80] D Kandel and JD Weeks. Theory of impurity-induced step bunching. *Physical Review B*, 49(8) :5554–5564, February 1994. WOS :A1994MY97200049.
- [81] C Duport, P NOZIERES, and J VILLAIN. New instability in molecular-beam epitaxy. *Physical Review Letters*, 74(1) :134–137, January 1995. WOS :A1995PZ68800034.
- [82] B Yang, F Liu, and MG Lagally. Local strain-mediated chemical potential control of quantum dot self-organization in heteroepitaxy. *Physical Review Letters*, 92(2), January 2004. WOS :000188187100024.
- [83] L Nurminen, A Kuronen, and K Kaski. Kinetic monte carlo simulation of nucleation on patterned substrates. *Physical Review B*, 63(3) :art. no.–035407, January 2001. WOS :000166608600074.
- [84] I. Carmen Marcus, Isabelle Berbezier, Antoine Ronda, M. Isabel Alonso, Miquel Garriga, Alejandro R. Goni, Elise Gomes, Luc Favre, Anne Delobbe, and Pierre Sudraud. In-Plane epitaxial growth of Self-Assembled ge nanowires on si substrates patterned by a focused ion beam RID a-2011-2008 RID f-9738-2011 RID b-3429-2010. *Crystal Growth & Design*, 11(7) :3190–3197, July 2011. WOS :000292417200069.
- [85] François Miranda and Serge Lissitzky. Phénomènes ioniques modifiant le partage dans la chromatographie sur papier. *Journal of Chromatography A*, 2 :354–361, 1959.
- [86] Barbara J. Jones, Matthew J. Vergne, David M. Bunk, Laurie E. Locascio, and Mark A. Hayes. Cleavage of peptides and proteins using Light-Generated radicals from titanium dioxide. *Analytical Chemistry*, 79(4) :1327–1332, February 2007.
- [87] Gérard Férey. L'Actualité chimique - les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous. http://www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=1674.

-
- [88] A. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, pages 333–347, 1956.
- [89] Dennis R. Turner. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 105(7) :402–408, 1958.
- [90] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, and Y. Igarashi. Formation and properties of porous silicon and its application. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(10) :1351–1355, 1975.
- [91] L. T Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10) :1046–1048, September 1990.
- [92] Ph Roussel. *Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine*. PhD thesis, INSA, Lyon, 1999.
- [93] Susanna Setzu. *Réalisation et étude de structures à modulation d’indice optique en silicium poreux*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Grenoble, November 1999.
- [94] Yue Zhao, Deren Yang, Dongsheng Li, and Minghua Jiang. Annealing and amorphous silicon passivation of porous silicon with blue light emission. *Applied Surface Science*, 252(4) :1065–1069, November 2005.
- [95] Hassen Maaref. Université de monastir. http://www.fsm.rnu.tn/fsm/pdf/LR_maaref.pdf.
- [96] Céline Marie Leroy. *Films mésoporeux de TiO₂ ou ZrO₂ dopés EuIII : de la localisation des ions EuIII à l’étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Bordeaux, 2009.
- [97] Akira Fujishima and Kenichi Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. , *Published online : 07 July 1972 ; / doi :10.1038/238037a0*, 238(5358) :37–38, July 1972.
- [98] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu. Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂. *Physical Review B*, 18(10) :5606–5614, November 1978.
- [99] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide. *Journal of Applied Physics*, 75(6) :2945–2951, March 1994.
- [100] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. K. Mallick, A. R. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G. C. Smith, R. L. Stockbauer, S. Warren,

-
- T. K. Johal, S. Patel, D. Holland, A. Taleb, and F. Wiame. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO_2 single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 75(3) :035105, January 2007.
- [101] S. Chatterjee. Titania-germanium nanocomposite as a photovoltaic material. *Solar Energy*, 82(2) :95–99, February 2008.
- [102] Nelson L. Rowell, David J. Lockwood, Guillaume Amiard, Luc Favre, Antoine Ronda, Isabelle Berbezier, Marco Faustini, and David Grosso. Photoluminescence efficiency and size distribution of self assembled ge dots on porous TiO_2 . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(10) :9190–9195, October 2011. WOS :000298363900118.
- [103] N. L. Rowell, D. J. Lockwood, I. Berbezier, P. D. Szkutnik, and A. Ronda. Photoluminescence efficiency of Self-Assembled ge nanocrystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12) :H913–H915, 2009.

8. SOUTENANCE

Présentation publique en vue d'obtenir le grade de docteur de l'université d'Aix-Marseille

Utilisation du FIB pour la nanostructuration et l'auto-assemblage de réseaux de nano-objets pour des applications microélectroniques.

Soutenue par :

Guillaume Amiard

À Marseille, le 7 décembre 2012

Directeurs de thèse :

N.Cavassilas

I.Berbezier

1

Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objets assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives



Photographie bâti MBE équipe NSE

2

Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objects assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives



Image en microscopie optique d'un circuit imprimé.

3



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Introduction

- Les technologies de la micro-électronique sont en constante évolution (loi de Moore).
 - Tailles ↘
 - Puissance de calcul ↗
 - Capacité de stockage ↗
 - Consommation ↘ (électrique et de matériaux)
- ! L'organisation pour tous les acteurs de la micro-électronique (chercheurs et industriels).
 - L'importance de comprendre et de contrôler les mécanismes d'arrangement à l'échelle nanométrique.
- L'utilisation de matériaux différents dans le transistor MOS tel que :
 - Le silicium sur isolant (SOI). (AMD)
 - Les oxydes métalliques (HfO_2 , Al_2O_3). (Intel, STm)
 - Le SiGe.
 - Ingénierie de bandes.
 - Problèmes :
 - Ségrégation pendant la croissance.
 - Couche de Ge pur.

4



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Introduction

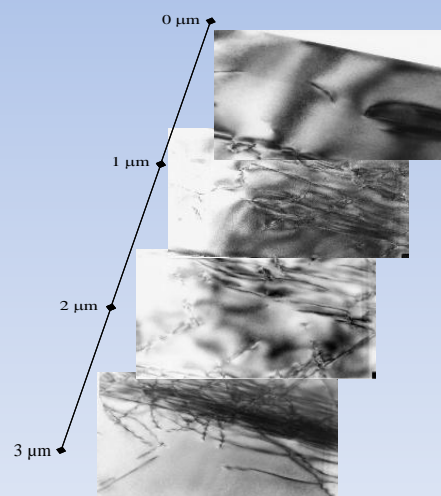
- Le SiGe.
 - Ingénierie de bandes.
 - Problèmes :
 - Ségrégation pendant la croissance.
 - Couche de Ge pur.



5

Introduction

- Le SiGe.
 - Ingénierie de bandes.
 - Problèmes :
 - Ségrégation pendant la croissance.
 - Couche de Ge pur.



6

Introduction

- Les technologies de la micro-électronique sont en constante évolution (loi de Moore).
 - Tailles ↘
 - Puissance de calcul ↗
 - Capacité de stockage ↗
 - Consommation ↘ (électrique et de matériaux)
- ! L'organisation pour tous les acteurs de la micro-électronique (chercheurs et industriels).
 - L'importance de comprendre et de contrôler les mécanismes d'arrangement à l'échelle nanométrique.
 - L'utilisation de matériaux différents dans le transistor MOS tel que :
 - Le silicium sur isolant (SOI). (AMD)
 - Les oxydes métalliques (HfO_2 , Al_2O_3). (Intel, STm)
 - Le SiGe.
 - Ingénierie de bandes.
 - Pouvoir contrôler l'organisation de la matière en structurant les surfaces.
 - Lithographie électronique ou ionique.
 - L'utilisation du Si poreux.
 - Les membranes de TiO_2 .

7

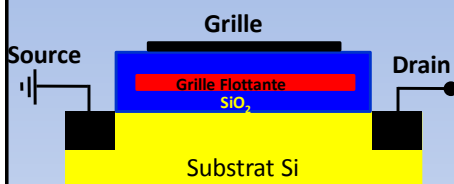


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var

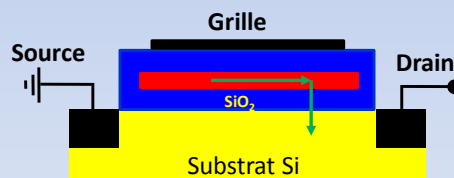


Introduction

- But : Fabrication de mémoires innovantes.
- Principe de la mémoire non-volatile conventionnelle.



- La ↘ taille → phénomène de perte d'information par fuite.



8

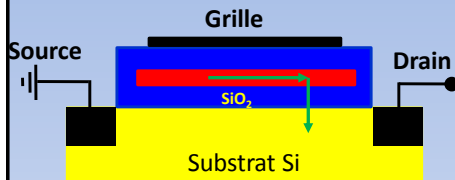


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var

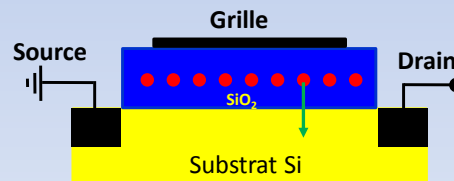


Introduction

- But : Fabrication de mémoires innovantes.
- La \searrow taille \longrightarrow phénomène de perte d'information par fuite.



- Grille flottante continue \longrightarrow Grille flottante discrète (S. Tiwari).

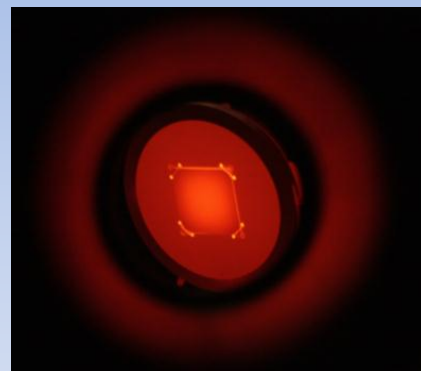


- Premières études : implantation de Si pour former les NCs.
- Dans notre cas : utilisation du démouillage pour former les NCs.

9

Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objects assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives



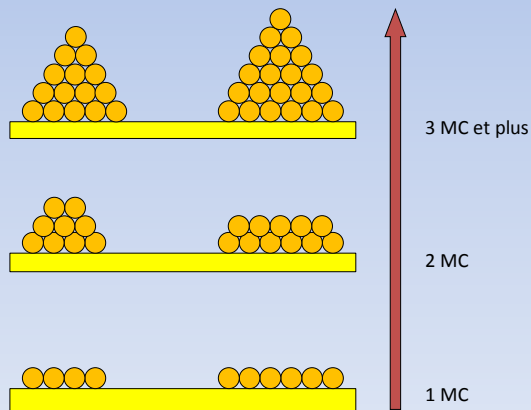
Photographie d'un porte échantillon MBE pendant un recuit sous UHV

10

La croissance cristalline

Croissance de couches orientées :

- Homo-épitaxie (éléments de même nature).
- Hétéro-épitaxie (éléments de nature différente).
- Différents modes de croissance :
 - Volmer-Weber (3D).



11



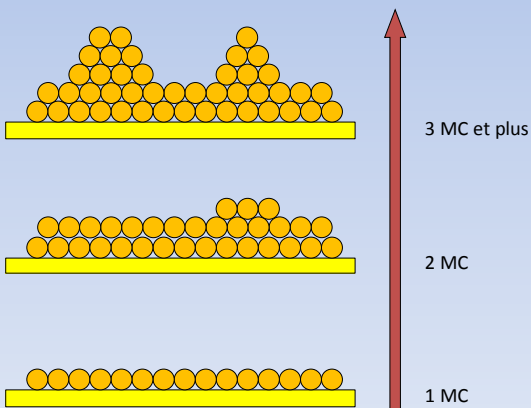
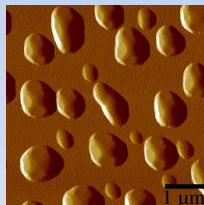
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



La croissance cristalline

Croissance de couches orientées :

- Homo-épitaxie (éléments de même nature).
- Hétéro-épitaxie (éléments de nature différente).
- Différents modes de croissance :
 - Volmer-Weber (3D).
 - Stranski-Krastanov (2D \rightarrow 3D).



12



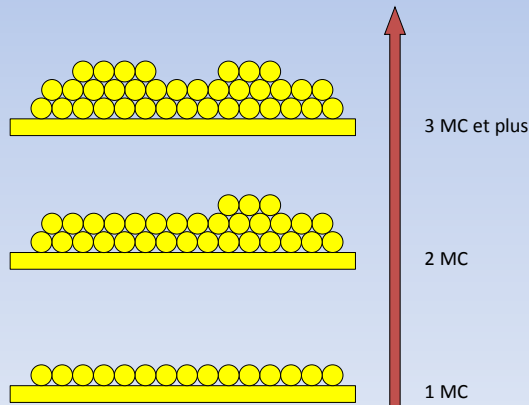
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



La croissance cristalline

Croissance de couches orientées :

- Homo-épitaxie (éléments de même nature).
- Hétéro-épitaxie (éléments de nature différente).
- Différents modes de croissance :
 - Volmer-Weber (3D).
 - Stranski-Krastanov (2D \Rightarrow 3D).
 - Frank-van der Merwe (2D).



13



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



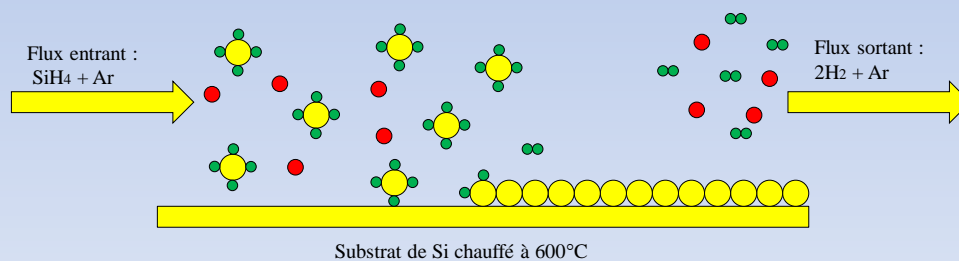
La croissance cristalline

Mode de croissance de couche orientée :

- Homo-épitaxie (éléments de même nature)
- Hétéro-épitaxie (éléments de nature différente)

Différentes techniques en fonction de la qualité des couches et de la rapidité de dépôt :

- LPE (Liquid Phase Epitaxy)
- CLD (Chemical Liquid Deposition)
- CVD (Chemical Vapor Deposition)
 - Dépôt de couches minces sous vide, utilisant des gaz : SiH_4 , SiCl_2H_2 ...



14



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



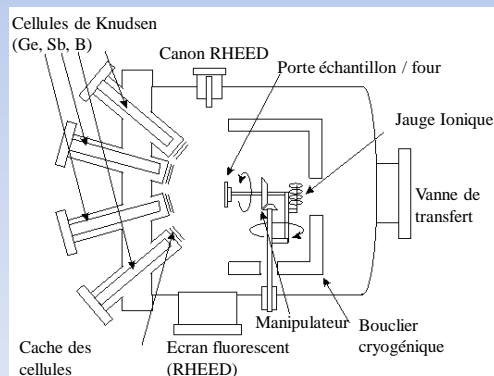
La croissance cristalline

Mode de croissance de couche orientée :

- Homo-épitaxie (éléments de même nature)
- Hétéro-épitaxie (éléments de nature différente)

Différentes techniques en fonction de la qualité des couches et de la rapidité de dépôt :

- LPE (Liquid Phase Epitaxy)
- CLD (Chemical Liquid Deposition)
- CVD (Chemical Vapor Deposition)
- MBE (Molecular Beam Epitaxy)
 - Couches ultra-fines (quelques monocouches), dépôt lent



15



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



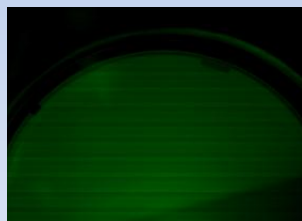
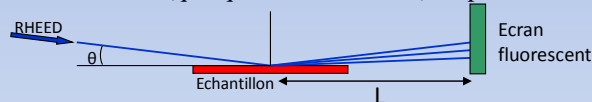
La croissance cristalline

Mode de croissance de couche orientée :

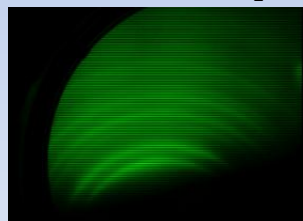
- Homo-épitaxie (éléments de même nature)
- Hétéro-épitaxie (éléments de nature différente)

Différentes techniques en fonction de la qualité des couches et de la rapidité de dépôt :

- LPE (Liquid Phase Epitaxy)
- CLD (Chemical Liquid Deposition)
- CVD (Chemical Vapor Deposition)
- MBE (Molecular Beam Epitaxy)
 - Couches ultra-fines (quelques monocouches), dépôt lent



Amorphe (fond diffus)



Poly-cristal (Anneaux de diffractions)



Mono-cristal (Spots de diffractions)

16



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objets assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives

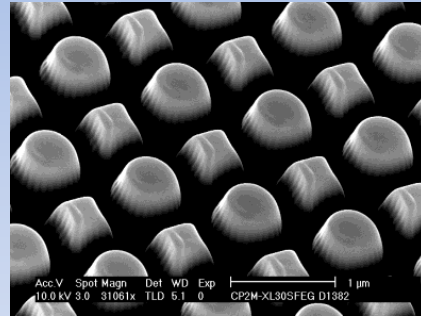


Image MEB de nano-piliers gravés par FIB.

17

Nanostructuration

La lithographie regroupe toutes les techniques d'ajout ou de retrait de matière.

Elle se décompose en deux grandes approches :

- Top-Down
 - Élément massif => Nanostructures
- Bottom-Up
 - Ajout de matière sur une surface « vierge » jusqu'à l'obtention de structures plus complexes.

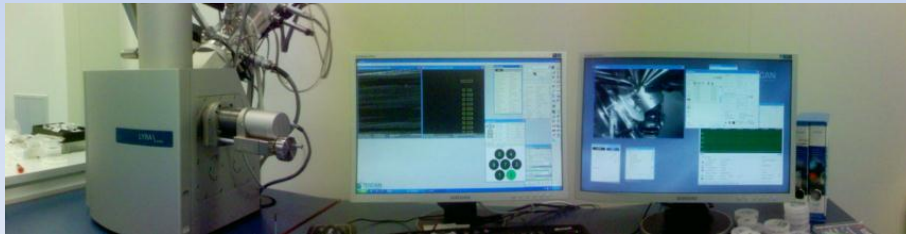
Adapter la technique en fonction des besoins (tailles, aires couvertes...).

18

Nanostructuration : La lithographie Ionique

Il existe deux grands axes de lithographie :

- Les écritures en parallèle
- Les écritures en série
 - Les techniques « Champ Proche »
 - Les techniques « Faisceaux Chargés »
 - Electroniques.
 - Ioniques : FIB (Focused Ion Beam)



19



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Nanostructuration : La lithographie Ionique

Il existe deux grands axes de lithographie :

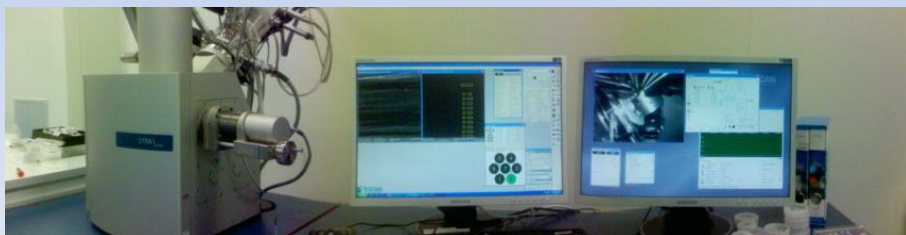
- Les écritures en série
 - Les techniques « Faisceaux Chargés »
 - Ioniques : FIB (Focused Ion Beam)

Caractéristiques

- Tension d'accélération : 5kV à 30 kV.
- Courant d'émission : 1pA à 30nA.
- Résolution sonde : 2.5 nm.
- Résolution de gravure : 20 nm à 40 nm en fonction des ions.

Applications

- Préparation de lame FIB pour la microscopie électronique en transmission.
- Gravure de nano-structures.
- Gravure de prototypes (mems).
- Implantation
- Dépôt



20

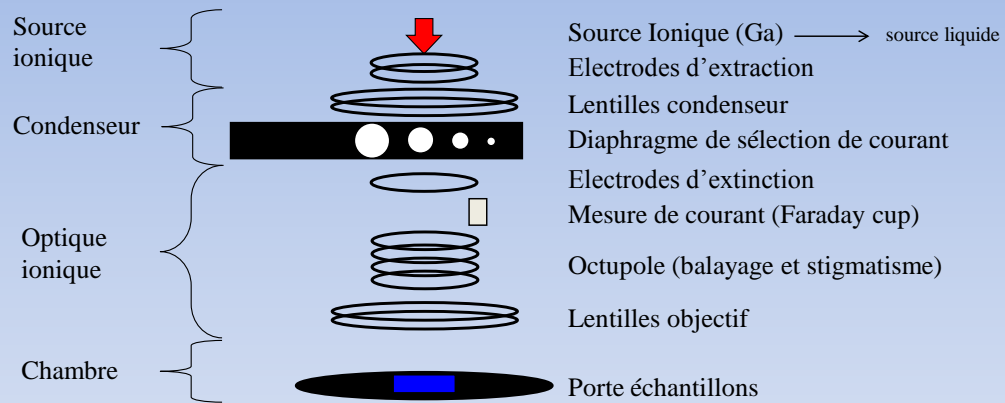


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Nanostructuration : La lithographie Ionique

Focused Ion Beam (classique)



21

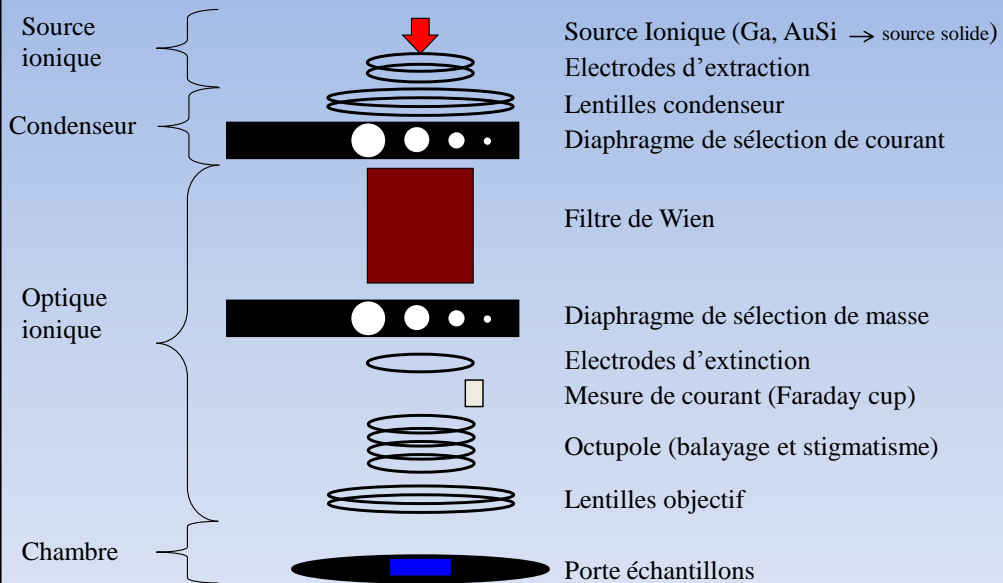


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Nanostructuration : La lithographie Ionique

Focused Ion Beam (filtrée)



22



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Nanostructuration : La lithographie Ionique

Focused Ion Beam (filtrée)

- Différents ions disponible (AuSi).
- Inconvénients :
 - Perte de résolution à cause du filtre.
 - Complexités des réglages.
- Avantages :
 - Masse Au ($z=79$) > Ga ($z=31$)
 - vitesse de gravure.
 - Masse Si ($z=14$)
 - résolution des gravures
 - Gravure au Si supprime la pollution au Ga.

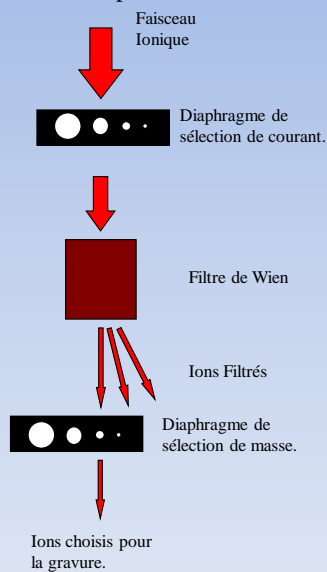


23

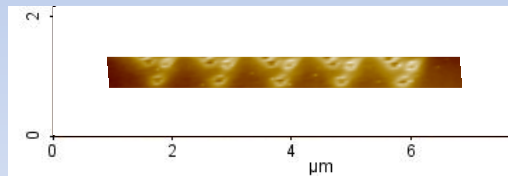
Nanostructuration : La lithographie Ionique

Focused Ion Beam (filtrée)

- Utilisation d'une source permettant l'obtention de différents ions (AuSi).
- Principe du filtre.



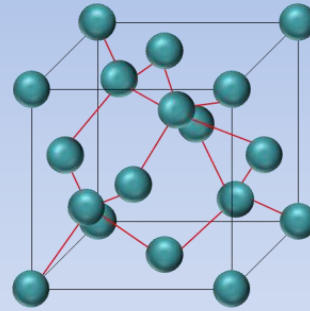
- Champ électrique pour séparer les espèces ioniques en fonction de leur masse.
- La présence d'isotopes pour le Si (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si)
 - Alignement parfait de la colonne.
 - Passage de plusieurs ions lors de la gravure.



24

Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objets assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives



Structure écartée du Si

25

L'épitaxie : La SPE

- L'épitaxie en phase solide (SPE)
 - Dépôt d'un film amorphe sur un substrat cristallin.
 - Recuit recristallisant.
- But :
 - Supprimer la ségrégation.

26

L'épitaxie : La SPE

- L'épitaxie en phase solide (SPE)
 - Supprimer la ségrégation.
- Etudes préliminaires (A. Gouyé) :
 - SPE par CVD utilisant du Tri-Silane (Si_3H_8).

27

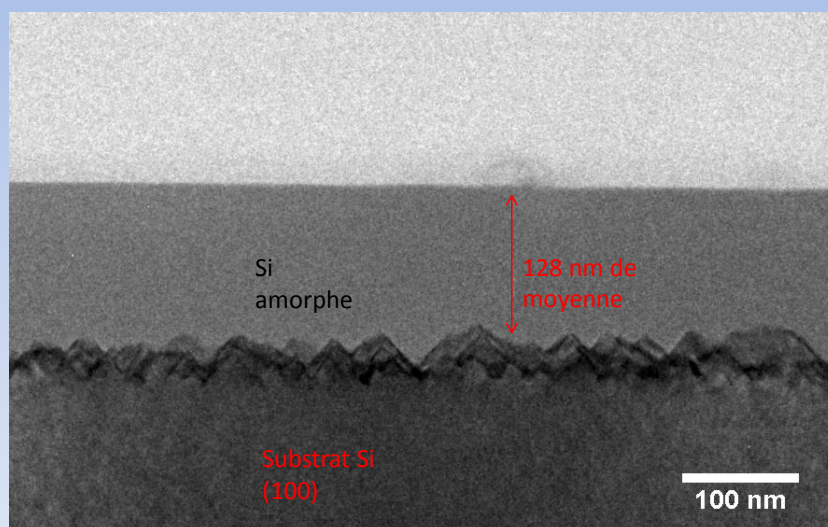


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'épitaxie : La SPE

- Etudes préliminaires :
 - SPE par CVD utilisant du Tri-Silane (Si_3H_8).
 - Dépôt d'une couche amorphe de 150 nm de Si dopé B.



28

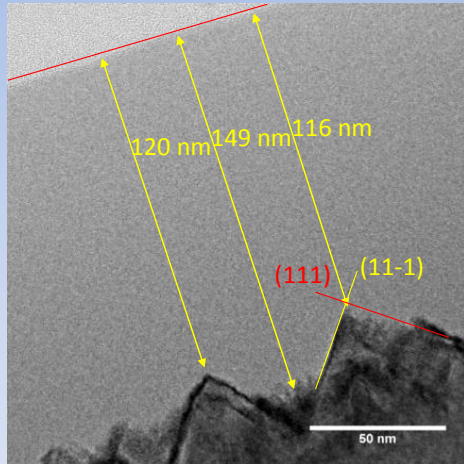


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'épitaxie : La SPE

- Etudes préliminaires :
 - SPE par CVD utilisant du Tri-Silane (Si_3H_8).
 - Dépôt d'une couche amorphe de 150 nm de Si dopé B.

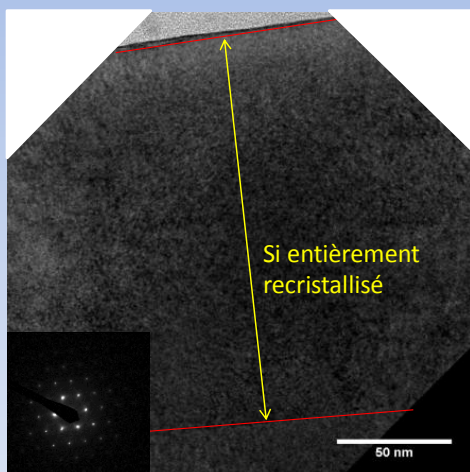


- Dépôt de la couche à 400°C.
- Couche déposée cristalline puis amorphe.
- Interface cristal / amorphe en "dents de scie" orientées suivant $\langle 111 \rangle$.

29

L'épitaxie : La SPE

- Etudes préliminaires :
 - SPE par CVD utilisant du Tri-Silane (Si_3H_8).
 - Dépôt d'une couche amorphe de 150 nm de Si dopé B.
 - Recuit de cristallisation.



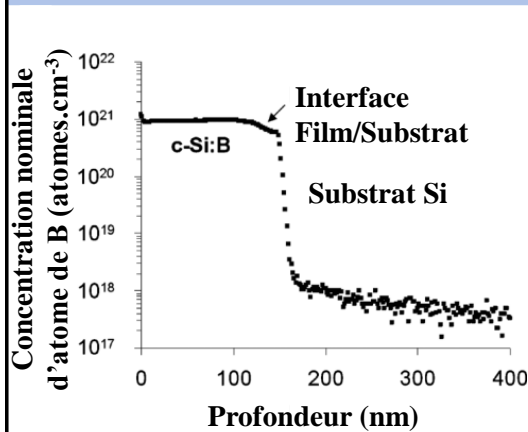
- Recuit à 500°C pendant 600 minutes.
- Recristallisation totale du film amorphe.
- Diffraction : un seul réseau cristallin.
- Couche monocristalline en épitaxie sur le substrat.

A.Gouyé & Al, APL **96**, 063102 (2010)

30

L'épitaxie : La SPE

- Etudes préliminaires :
 - SPE par CVD utilisant du Tri-Silane (Si_3H_8).
 - Dépôt d'une couche amorphe de 150 nm de Si dopé Bore.
 - Recuit de cristallisation.



A. Gouyé & Al. JAP **108**, 013513 (2010)

- Recuit à 500°C pendant 600 minutes.
- Recristallisation totale du film amorphe.
- Diffraction : un seul réseau cristallin.
- Couche monocristalline en épitaxie sur le substrat.
- SIMS montre que la concentration homogène de Bore dans la couche recristallisée.
- L'interface avec le substrat est abrupte.
- Limite de solubilité du B par des techniques classiques de dopage : $5 \cdot 10^{19}$ Atomes/cm³.
- Par SPE : $1 \cdot 10^{21}$ Atomes/cm³.

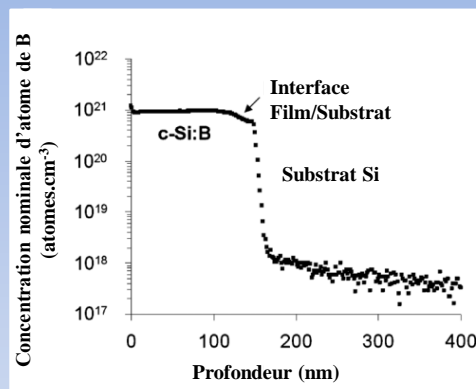
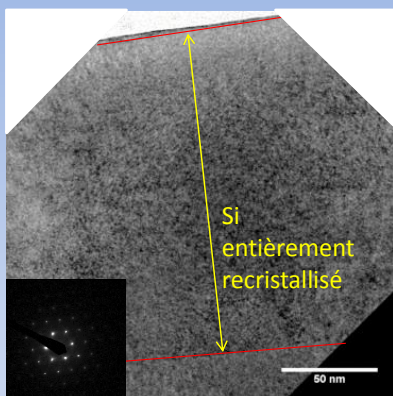
31



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'épitaxie : La SPE



- Epitaxie parfaite après le recuit.
- Absence de ségrégation de dopant.

32



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var

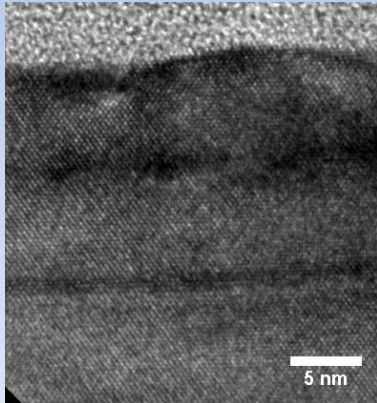


L'épitaxie : La SPE

- SPE par MBE
 - Création de couche de Ge pur sans défaut.



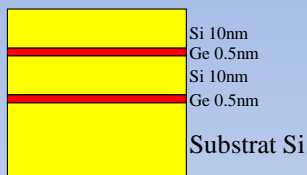
Dépôts à température ambiante de multicouches Si/Ge amorphes, suivi d'un recuit @400°C pendant 30 minutes.



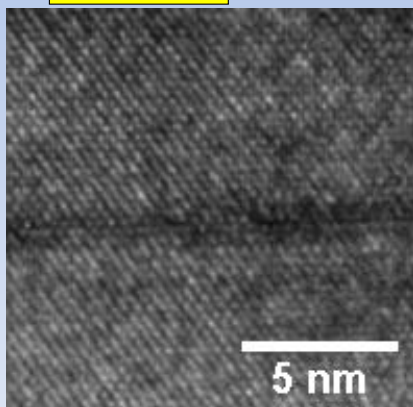
33

L'épitaxie : La SPE

- SPE par MBE
 - Création de couche de Ge pur sans défaut.



Dépôts à température ambiante de multicouches Si/Ge amorphes, suivi d'un recuit @400°C pendant 30 minutes.



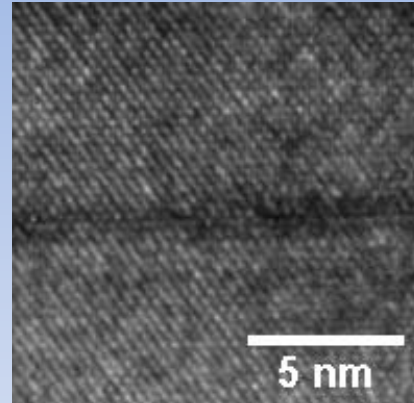
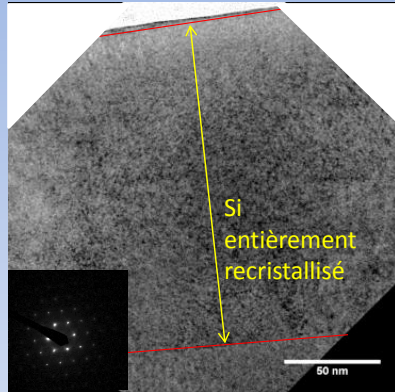
- Pas ou peu de ségrégation.
- Couche de Ge contrainte dans le Si.
- Diffraction montre que le réseau du Si.
- Ge en épitaxie sur le Si.

- EDX non possible, couche trop fine.
- Fabrication de puits quantique.

34

L'épitaxie : La SPE

- Conclusion



- Ces 2 études ont montré que la SPE est adaptée à :
 - L'incorporation de grande quantité de dopant sans ségrégation.
 - La création de puits quantiques de Ge sans ségrégation et parfaitement contraints.

35

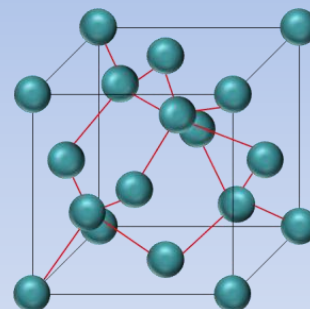


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objects assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives



Structure éclatée du Si

36

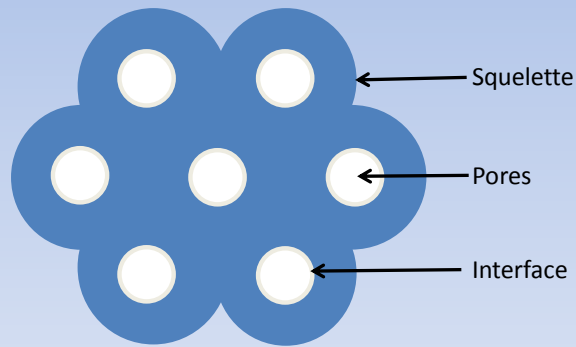


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'épitaxie : Sur Si poreux

- Qu'est qu'un matériau méso-poreux ?
 - Caractérisation principale : l'étendue de contact entre le matériau et l'extérieur.
 - Il en existe deux grandes familles :
 - Les poudres.
 - Les solides poreux.



37

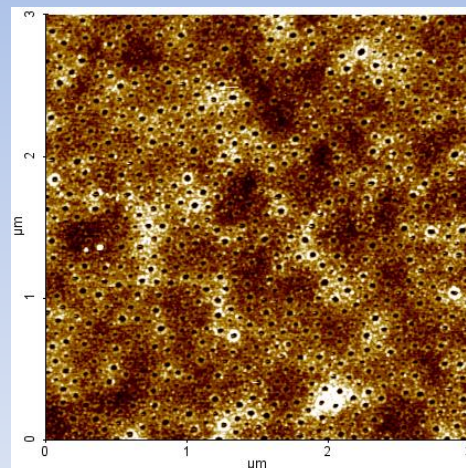
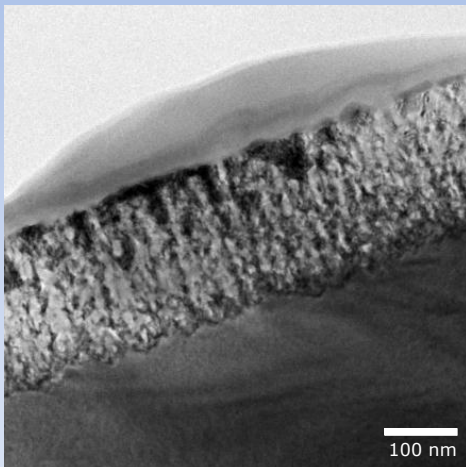


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'épitaxie : Sur Si poreux

- Les matériaux étudiés :
 - Le silicium poreux.
 - Les membranes de TiO_2 .



38

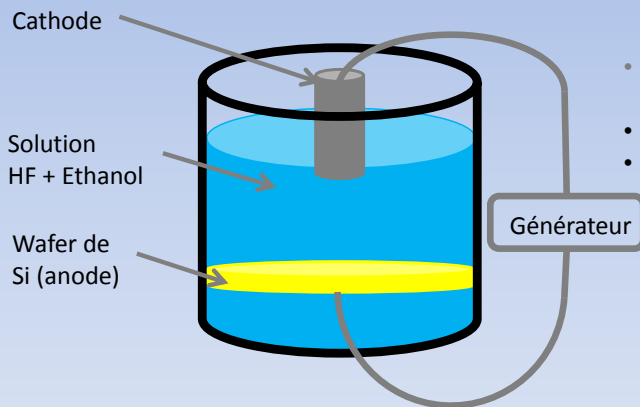


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'épitaxie : Sur Si poreux

- Le silicium poreux :
 - Processus de fabrication : L'anodisation

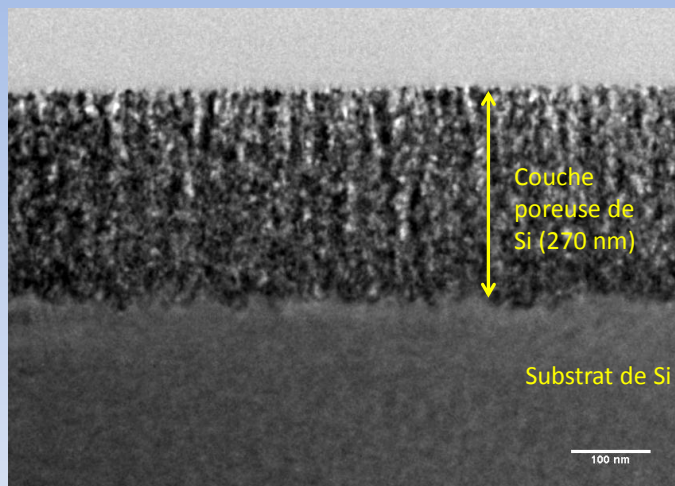


- Morphologie des pores dépend du type de dopage du silicium.
- Type N : pores colonnaires.
- Type P : pores circulaires.

39

L'épitaxie : Sur Si poreux

- Le silicium poreux :



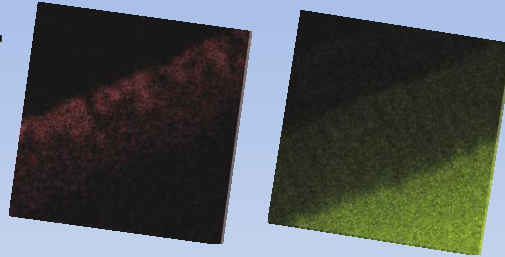
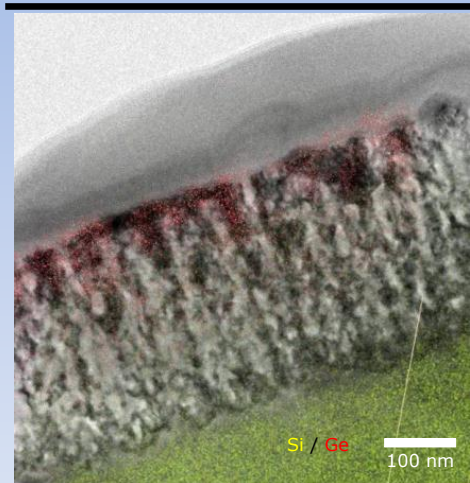
Utilisation du Si poreux pour fabriquer des couches compliantes de Ge.

- Dépôt de @-Ge sur la surface du Si poreux.
- Recuit du Ge.
- Analyse TEM et EDX pour la localisation du Ge.

40

L'épitaxie : Sur Si poreux

- Le silicium poreux :
 - EDX

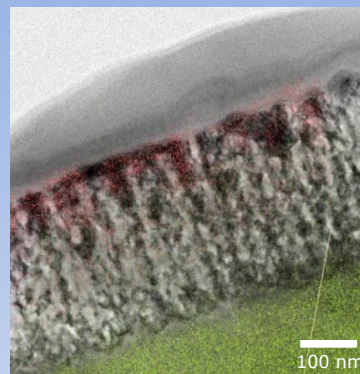
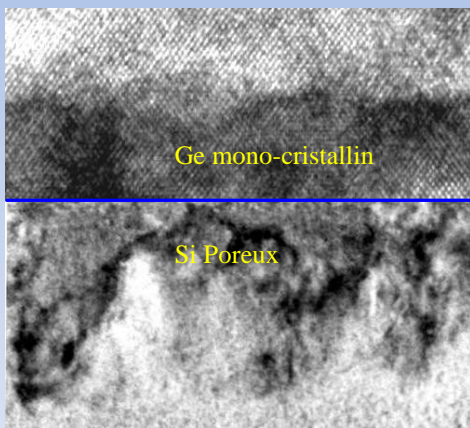


- Ge dans les pores.
- Couche de Ge présente à la surface.
- Résultats prometteurs pour la suite des études (S. Gouder).

41

L'épitaxie : Sur Si poreux

- Le silicium poreux :



- Couche de Ge présente à la surface.
- Ge mono-cristallin à la surface du Si poreux.
- Deuxième solution pour obtenir des couches de Ge pur en épitaxie sur du Si.

M. Aouassa & Al. APL, 2012 42

Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objets assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives

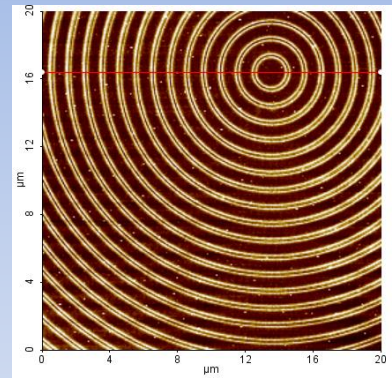


Image AFM de cercles concentriques gravés sur Si

43

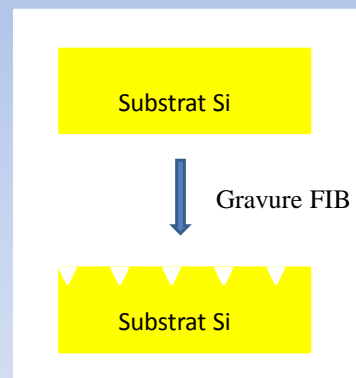
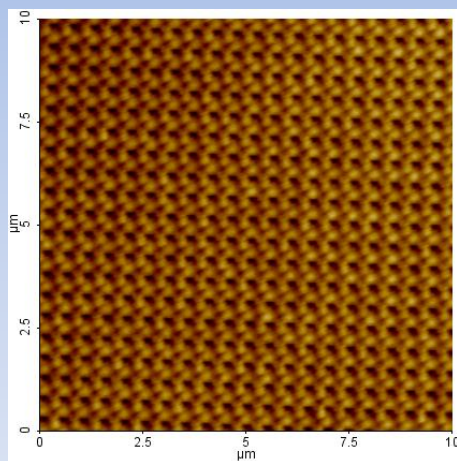


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation épitaxiale assistée par FIB

- L'utilisation du FIB pour l'auto-organisation épitaxiale.
 - Utilisation d'une source AuSi.
 - Usinage de réseaux de nano-défauts sur substrat de Si.



44

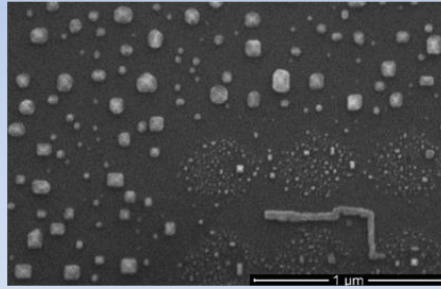
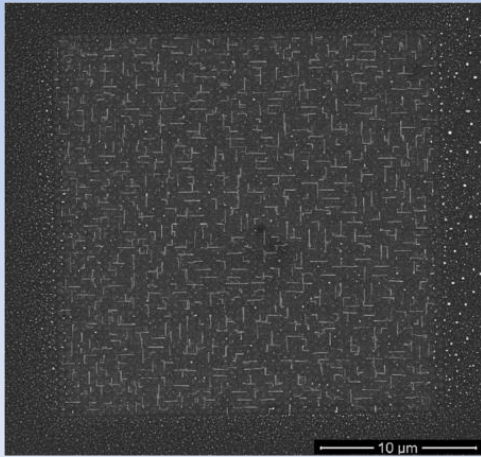


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation épitaxiale assistée par FIB

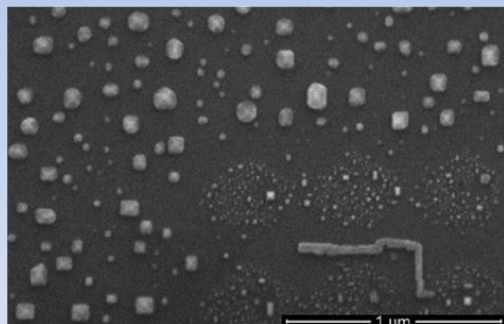
- L'utilisation du FIB pour l'auto-organisation épitaxiale.
 - Utilisation d'une source AuSi.
 - Usinage de réseaux de nano-défauts sur substrat de Si.
 - Croissance de nano-fils par MBE (I. C. Marcus).



45



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



- Croissance de nano-fils planaire lié à un substrat orienté (100).
- Croissance de nano-domes de Ge à l'extérieur du motif FIB.

46

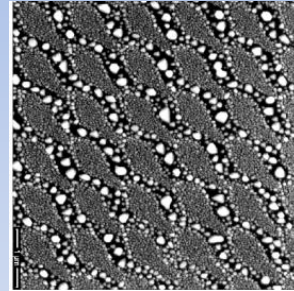
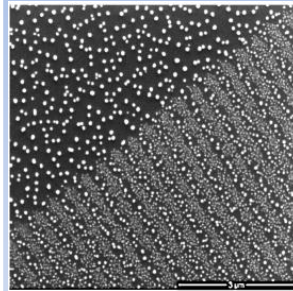
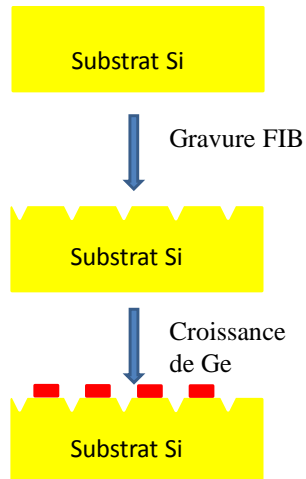


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation épitaxiale assistée par FIB

- L'utilisation du FIB pour l'auto-organisation épitaxiale.
 - Utilisation d'une source AuSi.
 - Usinage de réseaux de nano-défauts sur substrat de Si.
 - Organisation de boîtes de Ge sur Si.
 - Avec les ions Au²⁺.



- Très grande influence de la gravure FIB sur l'organisation des nano-cristaux:
 - Taille ↘ (facteur 20).
 - Densité ↗ (facteur 100).

47



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var

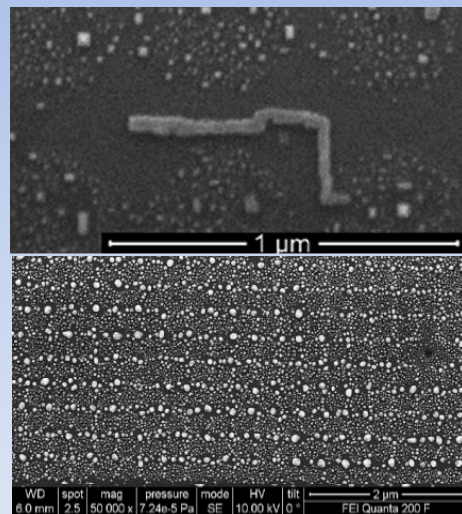


L'auto-organisation épitaxiale assistée par FIB

- L'utilisation du FIB pour l'auto-organisation épitaxiale.
 - Utilisation d'une source AuSi.
 - Usinage de réseaux de nano-défauts sur substrat de Si.
 - Croissance de nano-fils par MBE (I. C. Marcus).
 - Organisation de boîtes de Ge sur Si.

- Croissance de nano-fils planaire liée à un substrat orienté (100).
- Croissance de nano-domes de Ge à l'extérieur du motif FIB.

- Très grande influence de la gravure FIB sur l'organisation des nano-cristaux:
 - Taille ↘ (facteur 20).
 - Densité ↗ (facteur 100).



48



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objets assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives

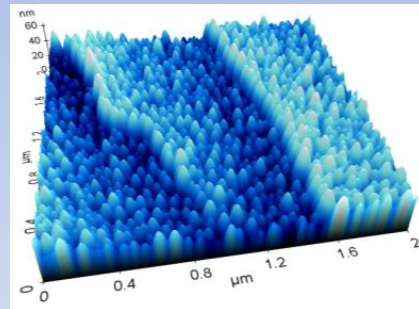


Image AFM en 3D de nano-gouttes de Ge démouillées sur SiO_2 .

49

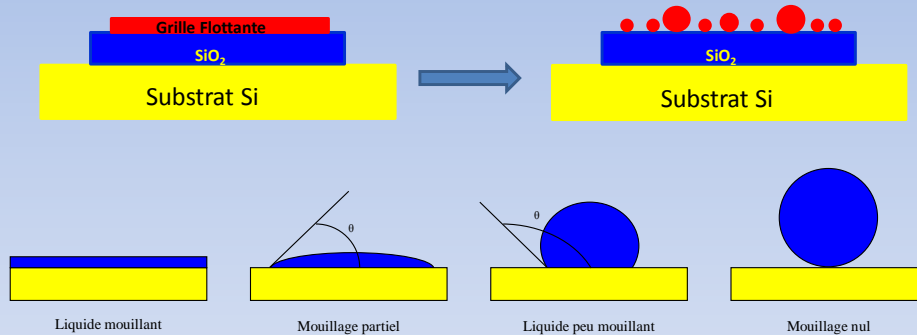


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage

- « Problème » du démouillage est apparu lors des recuits de couches ultra-fines déposées sur SiO_2 .



- Angle de démouillage sur SiO_2 :
 - Ge : 54°

50



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



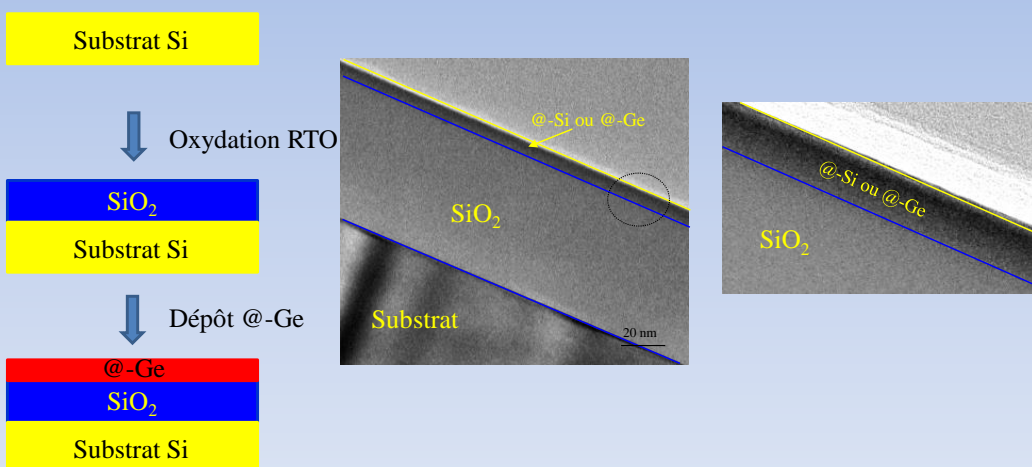
L'auto-organisation par démouillage

- « Problème » du démouillage est apparu lors des recuits de couches ultra-fine déposées sur SiO_2 .
- Utilisation de ce phénomène pour créer des nano-objets.
- Verrou technologique :
 - Fabrication des couches ultra-minces de Si ou Ge sur SiO_2 .

51

L'auto-organisation par démouillage

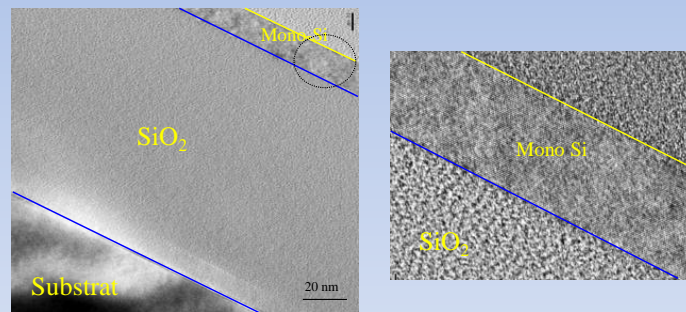
- Fabrication des couches ultra-minces de Si ou Ge sur SiO_2 .
 - Couches amorphes
 - Oxydation de substrat de Si par RTO (Rapid Thermal Oxidation)
 - Dépôt MBE de @-Si ou @-Ge à température ambiante.



52

L'auto-organisation par démouillage

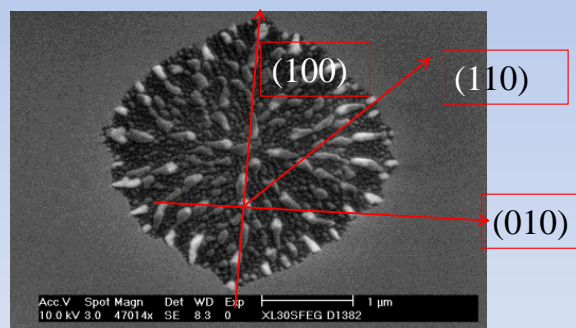
- Fabrication des couches ultra-minces de Si ou Ge sur SiO_2 .
 - Couche amorphe
 - Couche cristalline
 - SOI, silicon on insulator (SOITEC)



53

L'auto-organisation par démouillage

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?
 - Démouillage couche cristalline, nano-gouttes formées, même orientation cristalline.
 - « Alignement » en suivant l'orientation du substrat

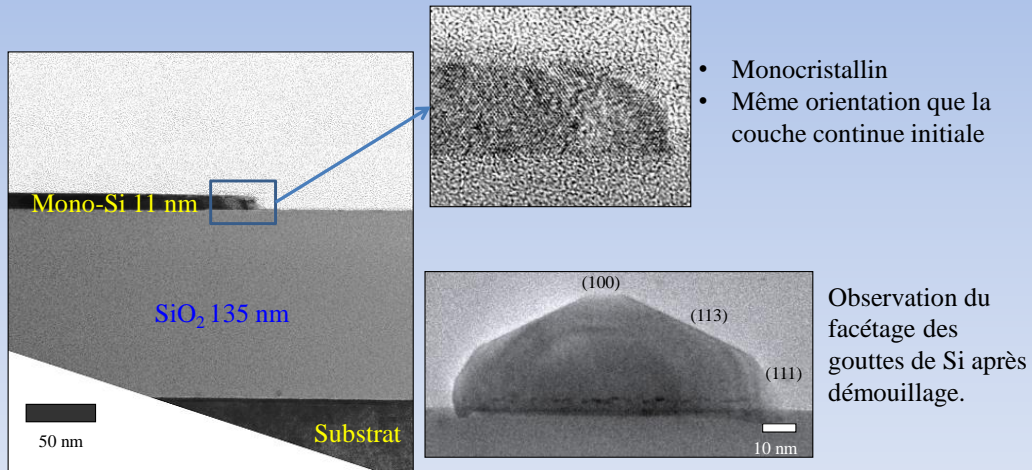


Démouillage à 750°C pendant 30 minutes (four RTP)

54

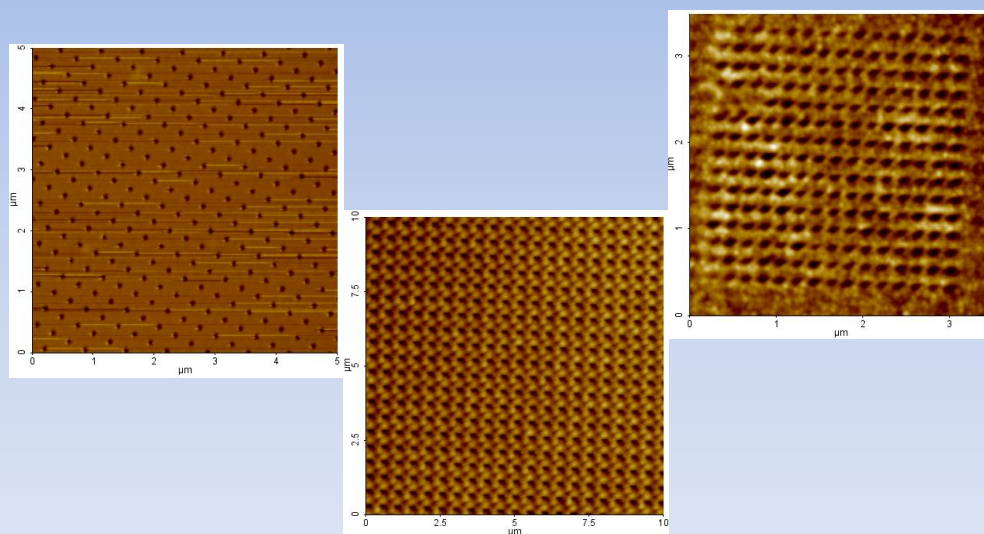
L'auto-organisation par démouillage

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?
 - Démouillage couche cristalline, nano-gouttes formées, même orientation cristalline.
 - « Alignement » en suivant l'orientation du substrat



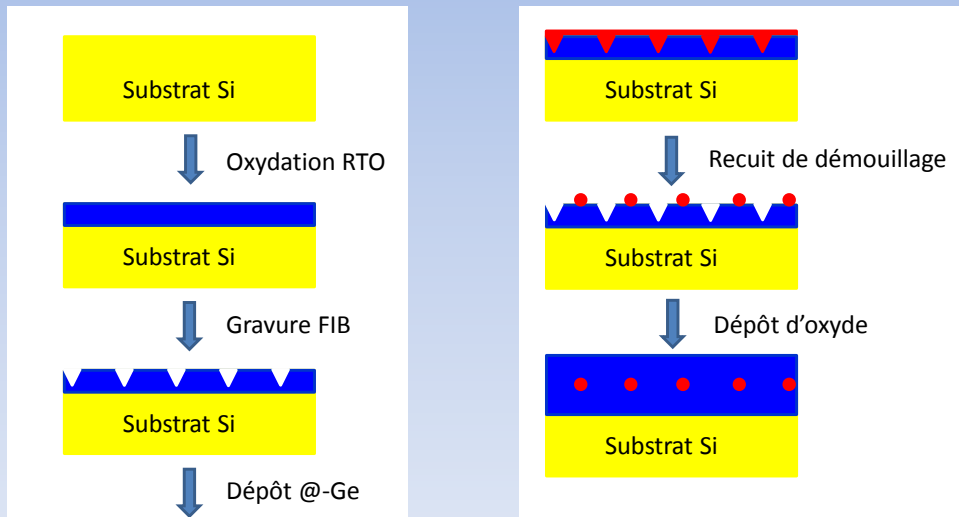
L'auto-organisation par démouillage

- Influence FIB sur le démouillage.
 - Démouillage couche amorphe sans motif FIB initié par les défauts.
 - FIB pour créer des centres de germinations localisés et denses.



L'auto-organisation par démouillage

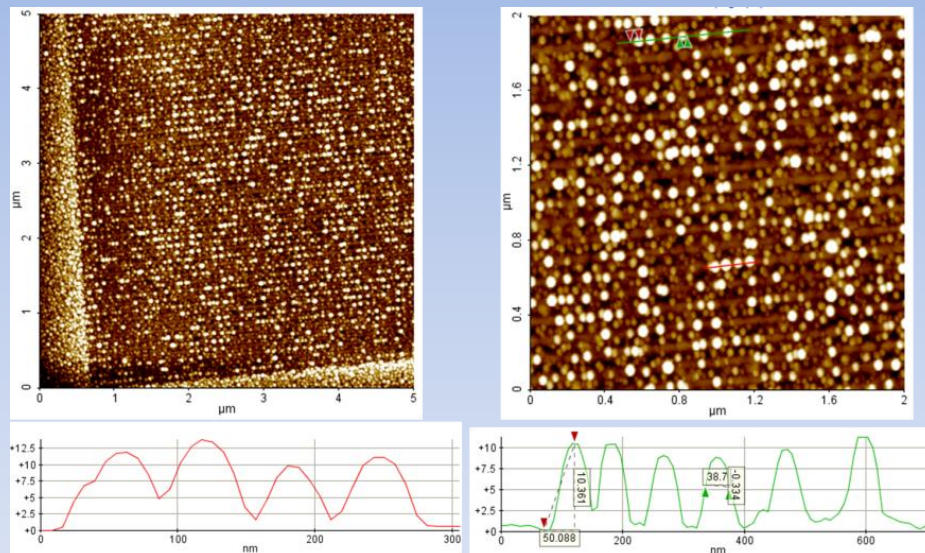
- Influence FIB sur le démouillage.
 - Démouillage couche amorphe sans motifs FIB initié par les défauts.
 - FIB pour créer des défauts localisés et dense.



57

L'auto-organisation par démouillage

- Dépôt de @-Ge suivit d'un Recuit à 750°C / 30 minutes sous UHV

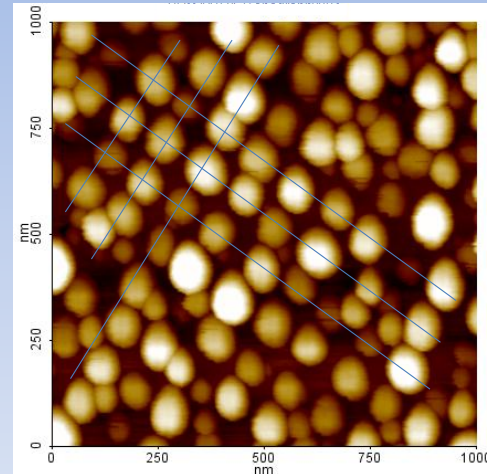
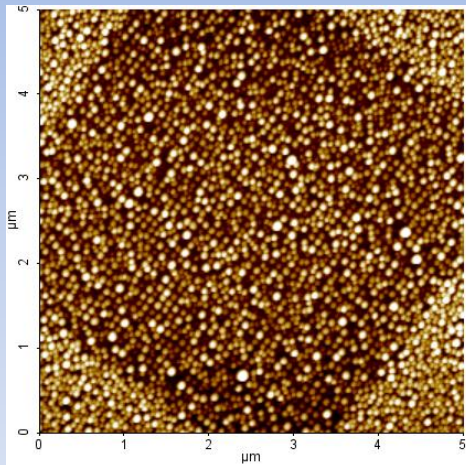


Ge : 1nm / Périodicité : 100 nm / Profondeur : 30 nm

58

L'auto-organisation par démouillage

- Dépôt de @-Ge suivit d'un Recuit à 750°C / 30 minutes sous UHV



Ge : 7nm / Périodicité : 100 nm / Profondeur : 20 nm

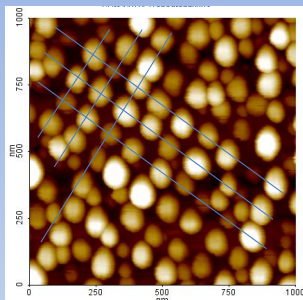
59



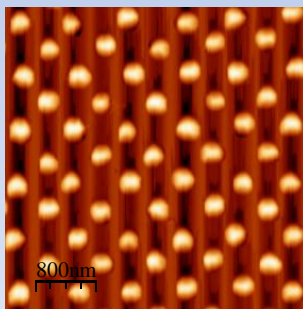
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage



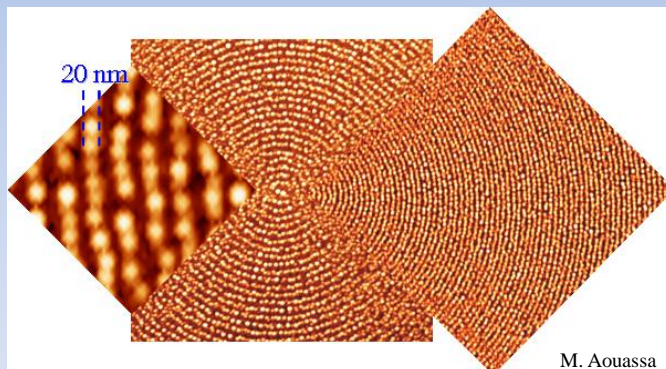
Ge/SiO₂/Si



SOI (par lithographie électronique)

Nano-structuration FIB :

- Meilleure organisation des nano-objets.
- Meilleure homogénéité des tailles.
- Pas de pollution Ga avec source AuSi.



M. Auouassa

60



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objets assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives

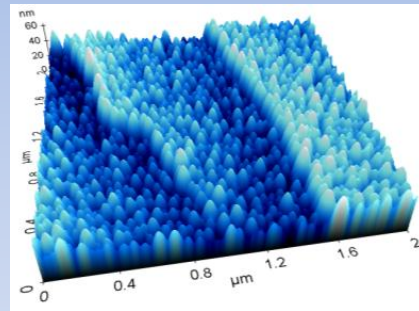
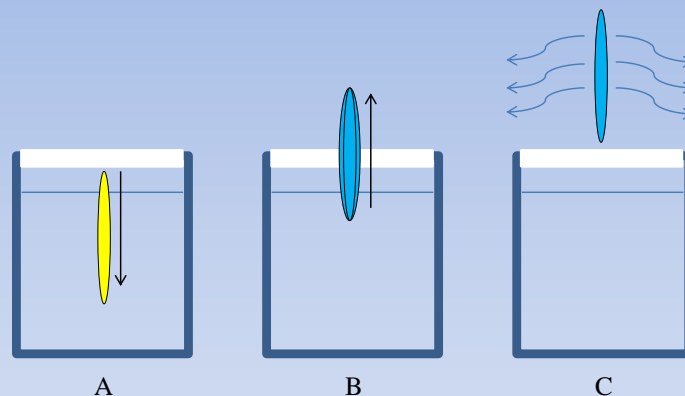


Image AFM en 3D de nano-gouttes de Ge démouillées sur SiO_2 .

61

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

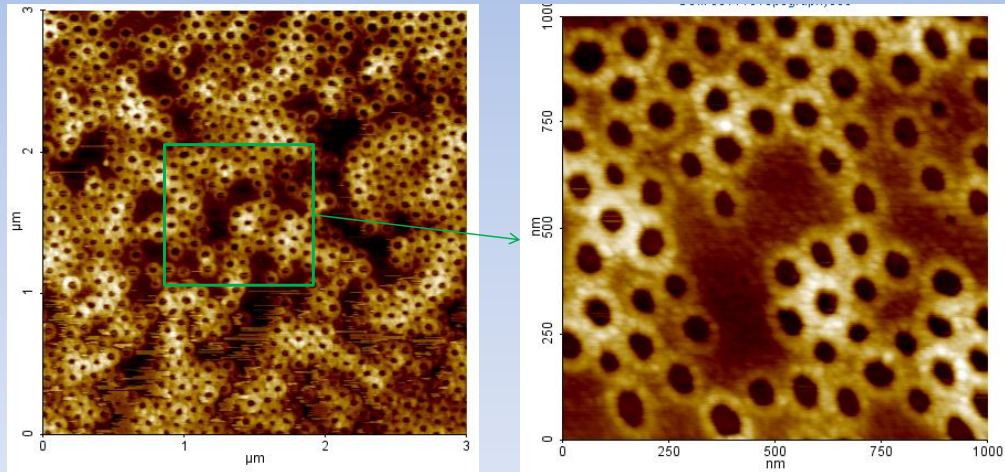
- Le TiO_2 :
 - Processus de fabrication : le deep-coating.



62

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

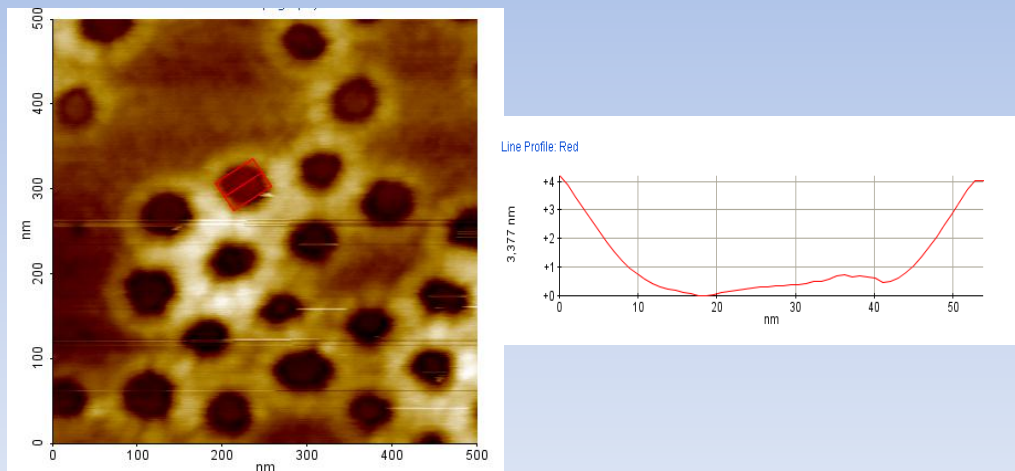
- Le TiO_2 :
 - Différentes tailles de pores (Collaboration Pierre et Marie Curie) :
 - 50 nm de diamètre



63

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

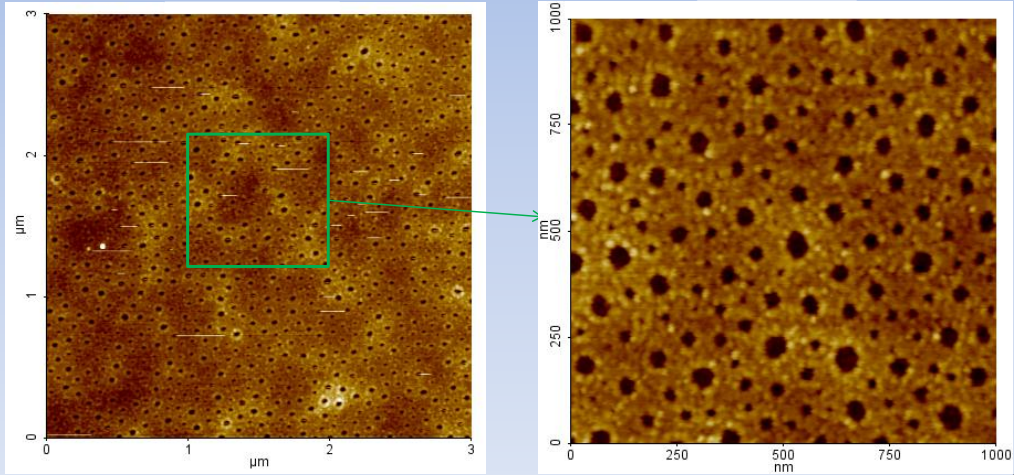
- Le TiO_2 :
 - Différentes tailles de pores :
 - 50 nm de diamètre



64

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

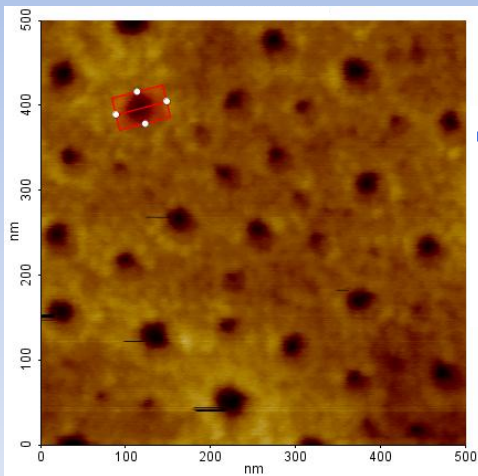
- Le TiO_2 :
 - Différentes tailles de pores :
 - 50 nm de diamètre
 - < 40 nm de diamètre



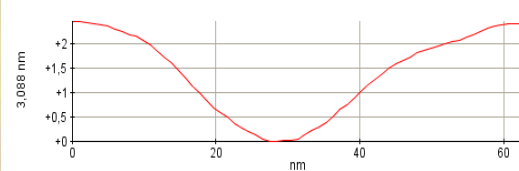
65



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Line Profile: Red



66

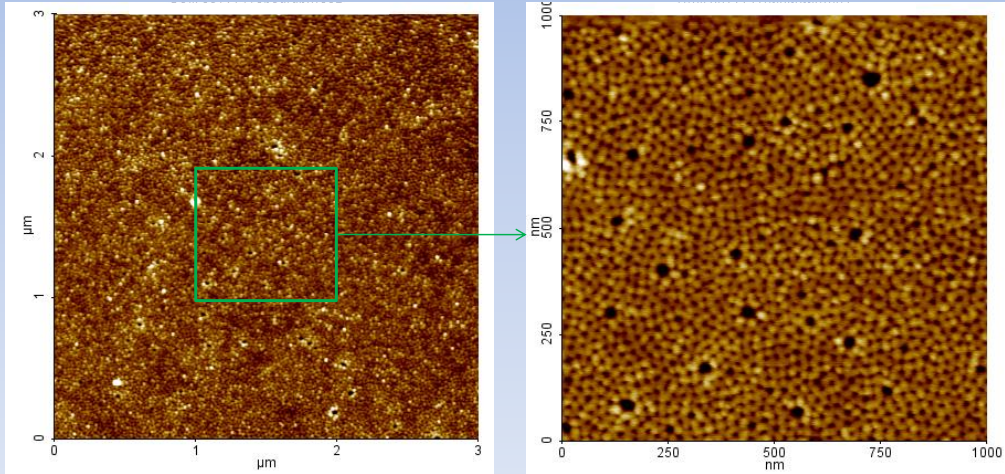


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

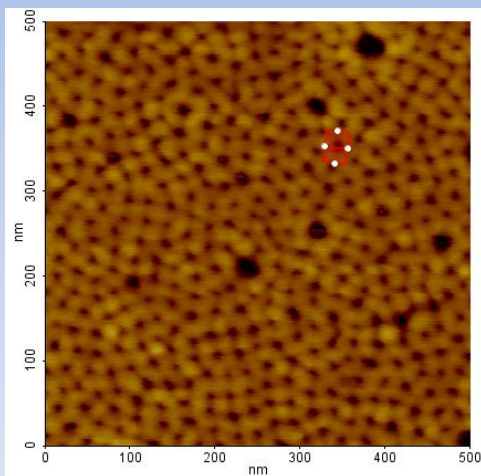
- Le TiO_2 :
 - Différentes tailles de pores :
 - 50 nm de diamètre
 - < 40 nm de diamètre
 - < 20 nm de diamètre



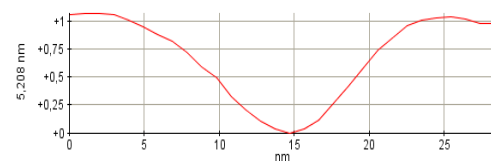
67



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Line Profile: Red



68

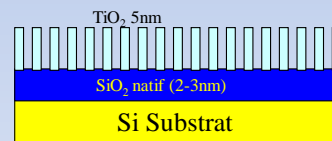
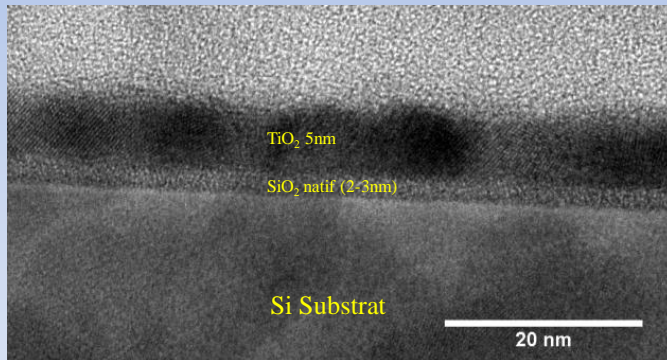


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

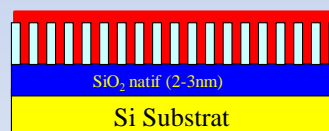
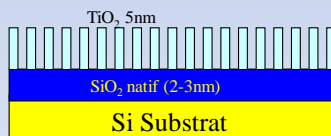
- Le TiO_2 :
 - Différentes tailles de pores :
 - 50 nm de diamètre
 - < 40 nm de diamètre
 - < 20 nm de diamètre
 - Epaisseur entre 3 et 5 nm



69

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

- Le TiO_2 :
 - Différentes tailles de pores :
 - 50 nm de diamètre
 - < 40 nm de diamètre
 - < 20 nm de diamètre
 - Epaisseur entre 3 et 5 nm
- Dépôt de @-Ge sur la membrane, suivit d'un recuit observé par RHEED jusqu'à l'apparition des anneaux de diffraction.

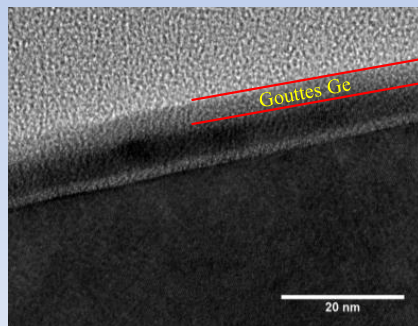


70

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

- Le TiO_2 :
 - Dépôt de @-Ge sur la membrane, suivit d'un recuit observé par RHEED jusqu'à l'apparition des anneaux de diffraction.

Porosité	Epaisseur Ge (nm)	Température (°C)	Temps (min)
50 nm	6	450	20
< 40 nm	2	500	20
< 20 nm	6	750	20

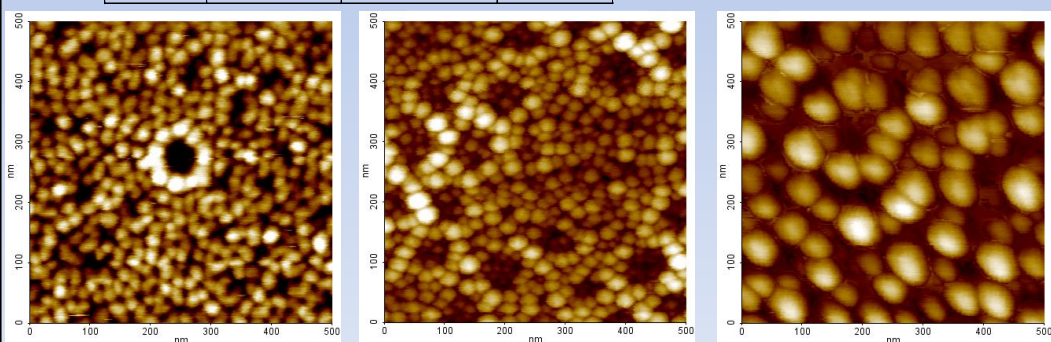


71

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

- Le TiO_2 :
 - Dépôt de @-Ge sur la membrane, suivit d'un recuit observé par RHEED jusqu'à l'apparition des anneaux de diffraction.

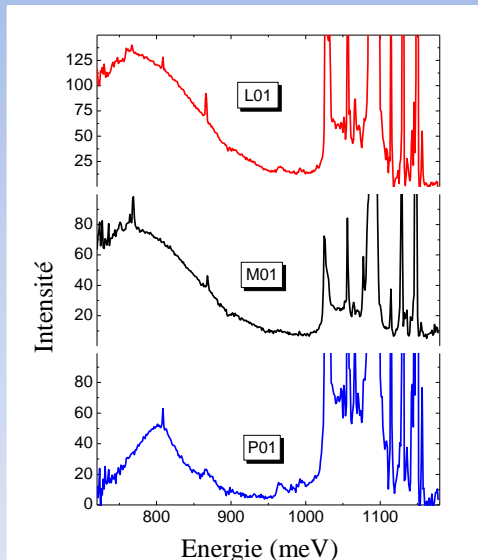
Porosité	Epaisseur Ge (nm)	Température (°C)	Temps (min)
50 nm	6	450	20
< 40 nm	2	500	20
< 20 nm	6	750	20



72

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

- Le TiO_2 :
 - Photoluminescence (Collaboration NRC, Canada).

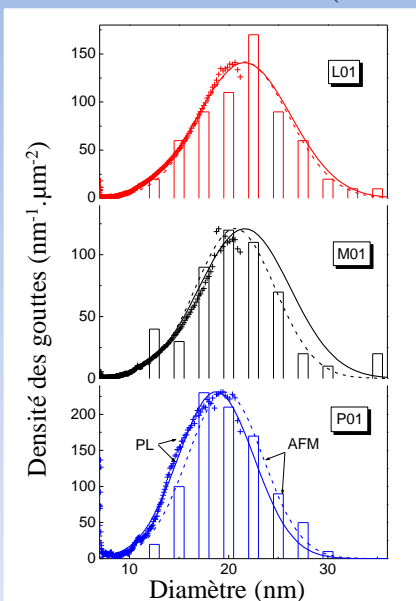


- Mesures PL :
 - Décalage du pic d'énergie en fonction de la taille des gouttes.

73

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

- Le TiO_2 :
 - Photoluminescence (Collaboration NRC, Canada).



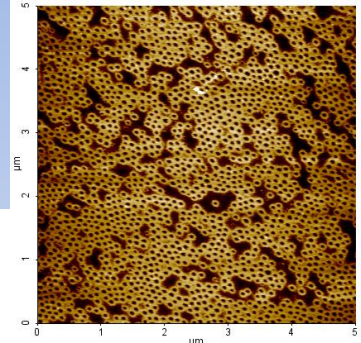
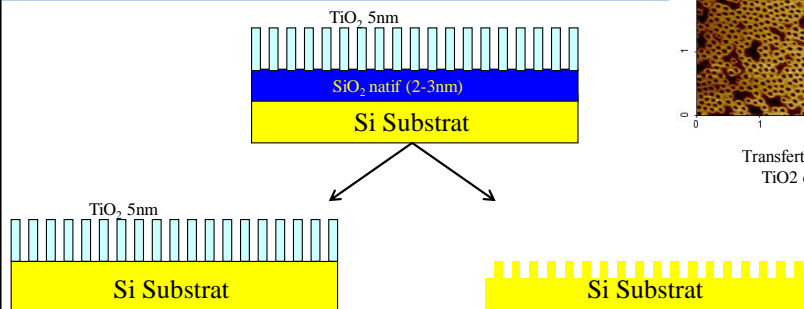
- Les énergies des pics comparées aux modèles théorique : \longrightarrow Tailles des gouttes.
- Augmentation linéaire de la tailles des gouttes avec la taille des pores
- Les pics de PL sont représentatifs des nano-gouttes et non des défauts.
- Bonne corrélation entre les mesures PL et AFM.

D.J. Lockwood & Al. J. Electrochem. Soc. 2010, Volume 157, Issue 12

74

L'auto-organisation par démouillage : Sur TiO_2

- Le TiO_2 :
- Bonne corrélation entre mesures AFM et les mesures PL.
- Retrait du SiO_2 .
- Utilisation de la RIE pour le transfert de motifs directement sur le Si (C. Herrier).



Transfert par RIE d'un réseau de TiO_2 directement sur le Si.

➡ Réseaux de trous organisés pleine plaque.

75

Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objects assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives

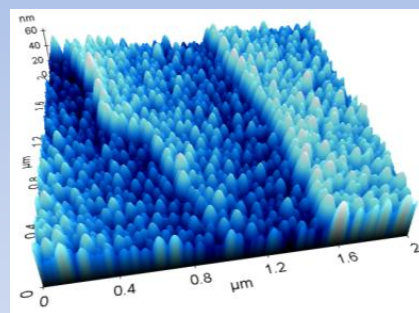
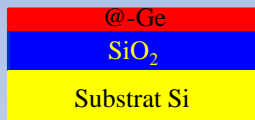


Image AFM en 3D de nano-gouttes de Ge démouillées sur SiO_2 .

76

L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO_2

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?
 - Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.



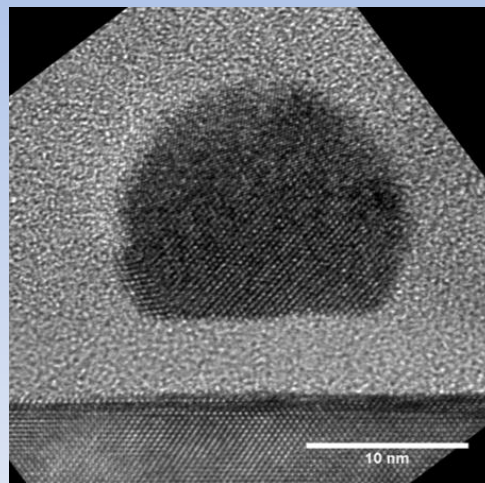
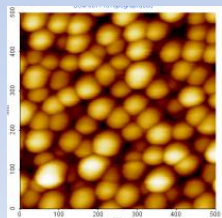
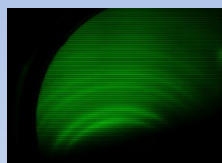
↓ Recuit de démouillage



77



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Observation TEM
après le démouillage
d'une couche de 2 nm
de @-Ge déposée sur
 SiO_2 et recuit à 750°C
pendant 30 minutes

78

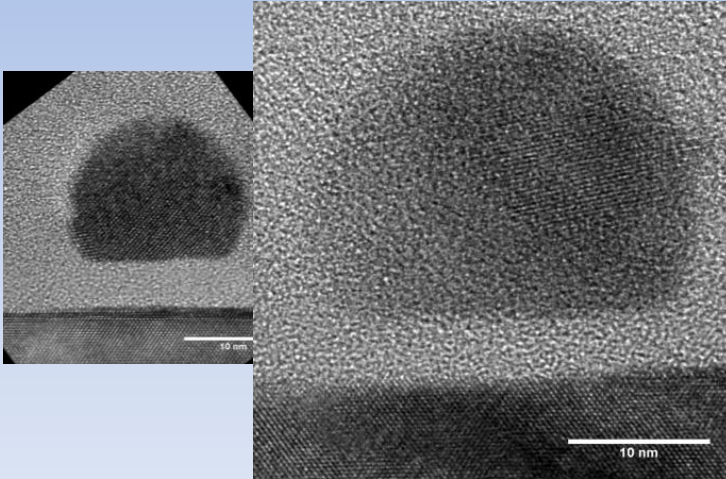


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO_2

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?
 - Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.
 - Suivie de cristallisation RHEED in situ.

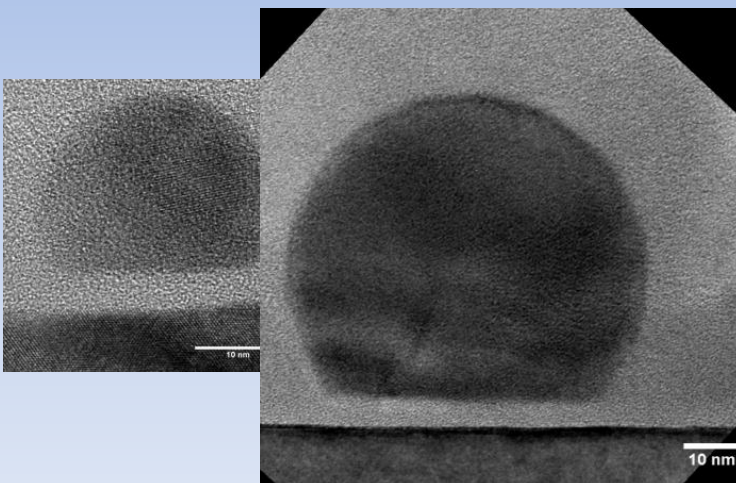


Observation TEM après le démouillage d'une couche de 3 nm de @-Ge déposée sur SiO_2 et recuit à 750°C pendant 30 minutes

79

L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO_2

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?
 - Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.
 - Suivie de cristallisation RHEED in situ.



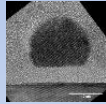
Observation TEM après le démouillage d'une couche de 10 nm de @-Ge déposée sur SiO_2 et recuit à 750°C pendant 30 minutes

80

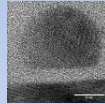
L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO_2

•Amorphe ou cristalline, pourquoi ?

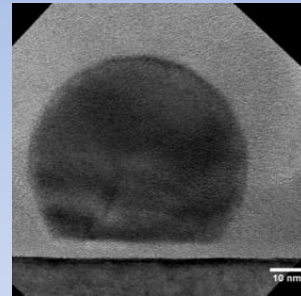
- Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.
- Suivie de cristallisation RHEED in situ.



2 nm déposé
14 nm de diamètre



3 nm déposé
20 nm de diamètre



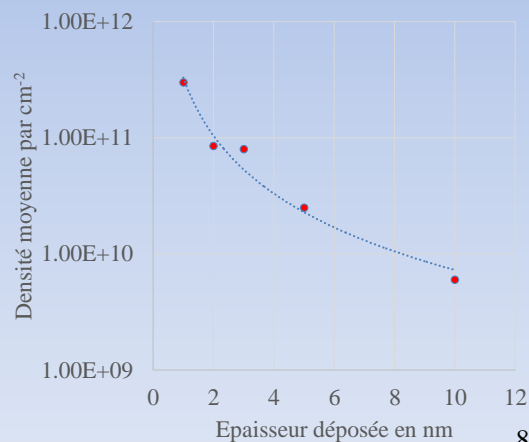
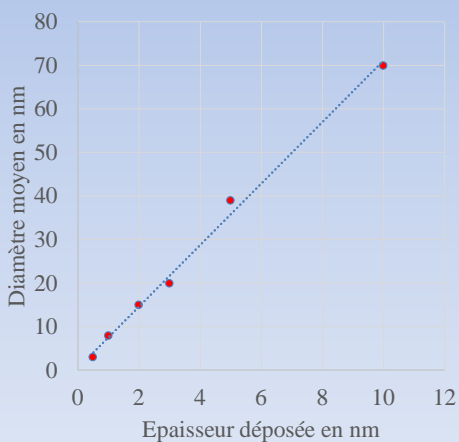
10 nm déposé
60 nm de diamètre

Les petites gouttes (< 10 nm) sont mono-cristallines avec très peu de défauts, alors que les plus grandes présentent des défauts d'empilement, des dislocations.

81



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



82



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO_2

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?

- Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.
- Suivre de cristallisation RHEED in situ.
- Analyse TEM et AFM pour courbes de tendances.
- Caractérisations électriques EBIC + AFM (Collaboration LRN).

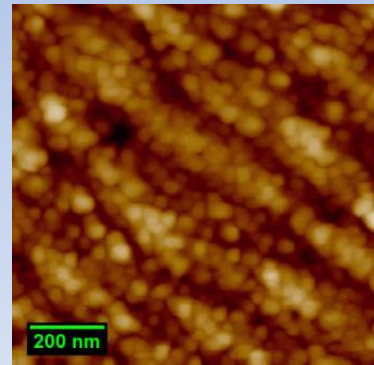
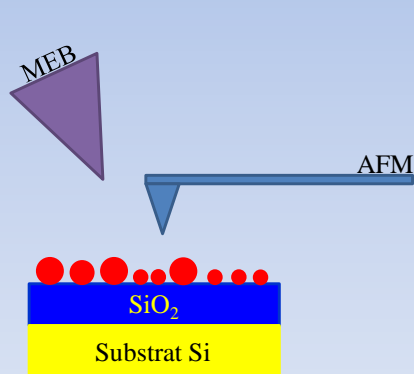


Image AFM Topographique.

83



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO_2

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?

- Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.
- Suivre de cristallisation RHEED in situ.
- Analyse TEM et AFM pour courbes de tendances.
- Caractérisations électriques EBIC + AFM (Collaboration LRN).

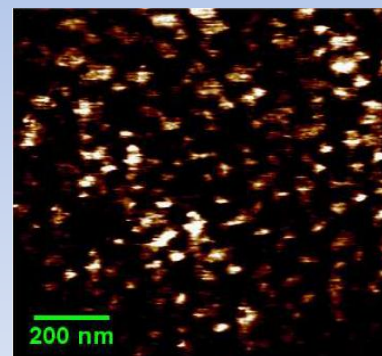
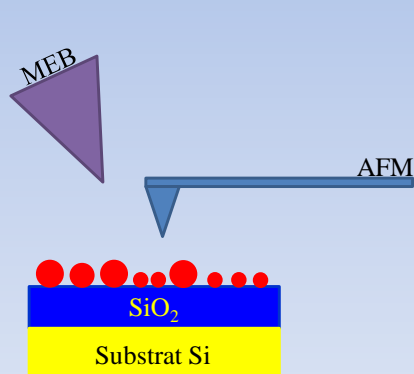


Image C-AFM pendant le chargement des gouttes.

84



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO₂

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?
 - Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.
 - Suivre de cristallisation RHEED in situ.
 - Analyse TEM et AFM pour courbes de tendances.
 - Caractérisations électriques EBIC + AFM (Collaboration LRN).

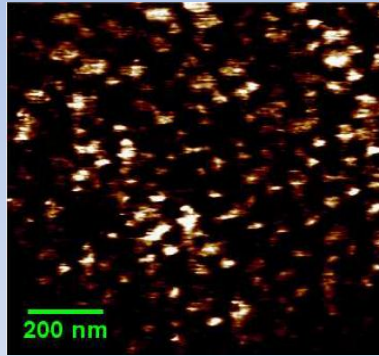


Image C-AFM pendant le chargement des gouttes.

2h

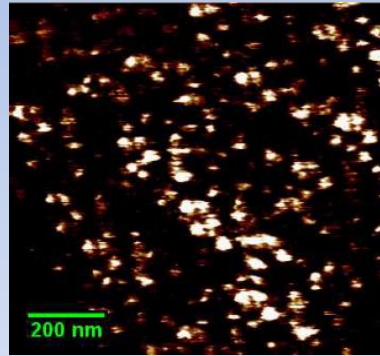


Image C-AFM 2h après le chargement des gouttes.

- Effet mémoire. Stockage des charges dans les nano-cristaux.

A.El Hdiy JAP 104, 063716 85

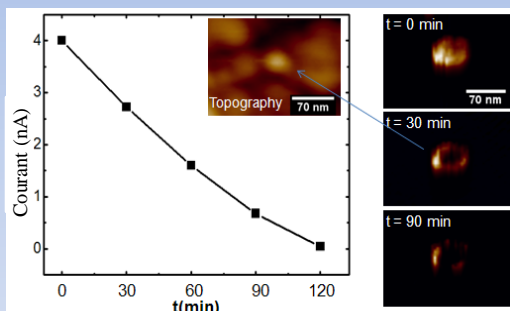


Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var

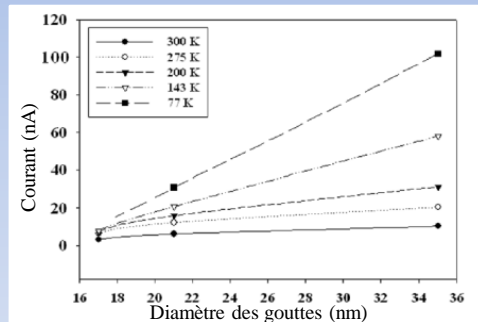


L'auto-organisation par démouillage : Sur SiO₂

- Amorphe ou cristalline, pourquoi ?
 - Démouillage couches amorphes, orientation aléatoire des gouttes.
 - Suivre de cristallisation RHEED in situ.
 - Analyse TEM et AFM pour courbes de tendances.
 - Caractérisations électriques EBIC + AFM (Collaboration LRN).



K. Gacem et al, Nanotechnology (2010)



K. Gacem et al. J. Appl. Phys. (2008)



- Effet mémoire. Stockage des charges dans les nano-cristaux.
- La quantité de charge est dépendante de la taille des nano-cristaux.

86



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Table des matières

- Introduction
- Croissance cristalline
 - Epitaxie
 - Croissance
- Nanostructuration
 - Les différents types de lithographie
 - La lithographie Ionique
- L'épitaxie
 - La SPE
 - Sur Si poreux
- L'auto-organisation épitaxiale
 - Formation des nano-objets assisté par FIB
- L'auto-organisation par démouillage
 - Sur membrane de TiO_2
 - Sur couche de SiO_2
- Conclusions et perspectives



Photographie d'une source de Si solide pour MBE

87



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Conclusion

- Durant ces études nous avons montré qu'il était possible de fabriquer des couches ultra-dopées ou sous contraintes
 - sans défaut
 - ni ségrégation
- Possibilité de structurer et d'organiser la matière à l'échelle nanométrique.
 - Lithographie ionique
 - Croissance de nano-objets organisés (nano-cristaux et nano-fils)
- L'utilisation de TiO_2 pour l'auto-organisation et la luminescence des nano-cristaux de Ge.
- L'utilisation de nano-cristaux de Ge sur SiO_2 , permet le stockage de charges électriques:
 - Effet mémoire
 - La quantité de charge dépend de la taille des cristaux.

Perspectives

- La fin de ses études a montré la voie à suivre pour une meilleure compréhension de ces phénomènes et pour une meilleure organisation des structures.
 - La RIE pour le transfert de masque de TiO_2 .
 - La gravure de substrat de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour obtenir des nano-piliers cœur-coquille.
 - L'organisation d'Au pour une croissance organisée de nano-fils de Si ou Ge.
 - L'utilisation de la gravure FIB pour augmenter la densité de nano-cristaux pour les mémoires.

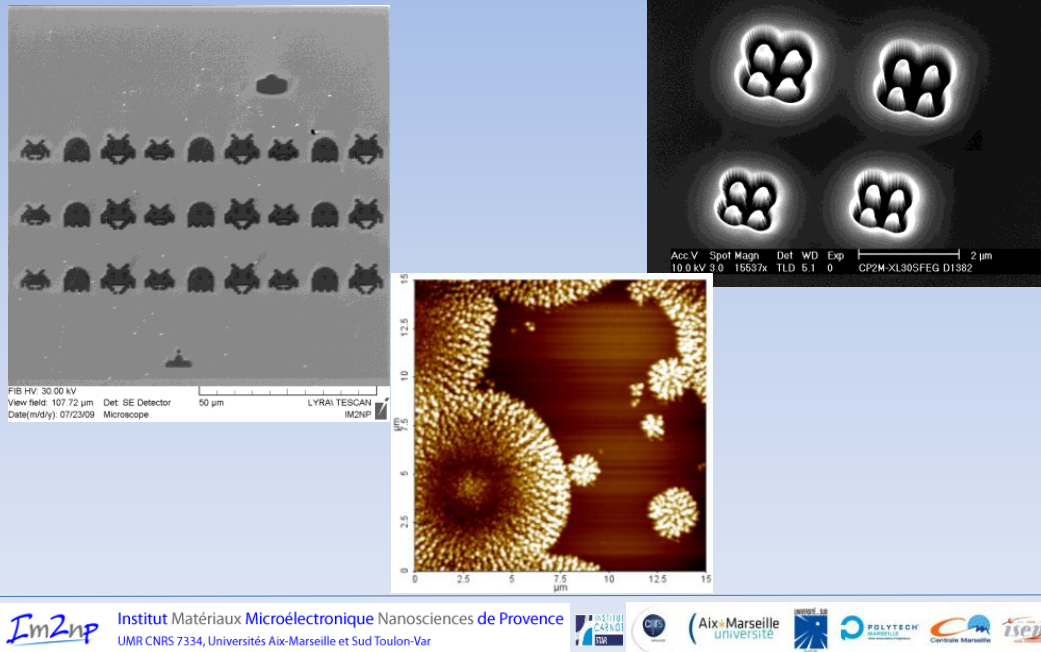
88



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



Merci de votre attention.



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR CNRS 7334, Universités Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



9. COMMUNICATION SCIENTIFIQUE DURANT LA THÈSE.

9.1 *Articles de Journaux*

1. Nano-electron beam induced current and hole charge dynamics through uncapped Ge nanocrystals Author(s) : Marchand, A ; El Hdiy, A ; Troyon, M ; Amiard, G ; Ronda, A 2 ; Berbezier, I Source : APPLIED PHYSICS LETTERS Volume : 100 Issue : 16 Article Number : 163117 DOI : 10.1063/1.4705299 Published : APR 16 2012
2. Photoluminescence Efficiency and Size Distribution of Self Assembled Ge Dots on Porous TiO₂ Author(s) : Rowell, NL ; Lockwood, DJ ; Amiard, G ; Favre, L ; Ronda, A ; Berbezier, I ; Faustini, M ; Grosso, D Source : JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY Volume : 11 Issue : 10 Pages : 9190-9195 DOI : 10.1166/jnn.2011.4311 Published : OCT 2011
3. On Morphology and Strain Field of Ge/Si(001) Islands According to TEM Phase Imaging Method Author(s) : Donnadieu, P ; Neisius, T ; Amiard, G ; Gouye, A ; Ronda, A ; Berbezier, I Source : JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY Volume : 11 Issue : 10 Pages : 9208-9214 DOI : 10.1166/jnn.2011.4291 Published : OCT 2011
4. Photocurrent Generation in Ge Nanocrystal/Si Systems Author(s) : Castrucci, P ; Del Gobbo, S ; Speiser, E ; Scarselli, M ; De Crescenzi, M ; Amiard, G ; Ronda, A ; Berbezier, I Source : JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY Volume : 11 Issue : 10 Pages : 9227-9231 DOI : 10.1166/jnn.2011.4285 Published : OCT 2011
5. Optical Properties of Germanium Dots Self-Assembled on Porous TiO₂ Templates Author(s) : Lockwood, DJ ; Rowell, NL ; Berbezier, I ; Amiard, G ; Favre, L ; Ronda, A ; Faustini, M ; Grosso, D Editor(s) : Lockwood, D ; Boukherroub, R ; Ogata, Y ; Schmuki, P Source : PITS AND PORES 4 : NEW MATERIALS AND APPLICATIONS - IN MEMORY OF ULRICH GOSELE Book Series : ECS Transactions Volume : 33 Issue : 16 Pages : 147-165 DOI : 10.1149/1.3553166 Published : 2011
6. Photoresponse induced by Ge nanodots on SiO₂/Si substrate Author(s) : Castrucci, P ; Del Gobbo, S ; Speiser, E ; Scarselli, M ; De Crescenzi, M ; Amiard,

- G ; Ronda, A ; Berbezier, I Source : JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS Volume : 356 Issue : 37-40 Special Issue : SI Pages : 1940-1942 DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.040 Published : AUG 15 2010
7. Insights into solid phase epitaxy of ultrahighly doped silicon Author(s) : Gouye, A ; Berbezier, I ; Favre, L ; Aouassa, M ; Amiard, G ; Ronda, A ; Campidelli, Y ; Halimaoui, A Source : JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume : 108 Issue : 1 Article Number : 013513 DOI : 10.1063/1.3408556 Published : JUL 2010
 8. Low-temperature solid phase epitaxy for integrating advanced source/drain metal-oxide-semiconductor structures Author(s) : Gouye, A ; Berbezier, I ; Favre, L ; Amiard, G ; Aouassa, M ; Campidelli, Y ; Halimaoui, A Source : APPLIED PHYSICS LETTERS Volume : 96 Issue : 6 Article Number : 063102 DOI : 10.1063/1.3298354 Published : FEB 8 2010
 9. Predicting Size Distributions of Ge Nanodots from Their Photoluminescence Author(s) : Lockwood, DJ ; Rowell, NL ; Berbezier, I ; Amiard, G ; Ronda, A ; Faustini, M ; Grosso, D Source : JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY Volume : 157 Issue : 12 Pages : II1160-II1164 DOI : 10.1149/1.3502565 Published : 2010

9.2 Conférences

9.2.1 Invité

1. Self-Assembly of Ge nanocrystals on nanostructured substrates Berbezier I., Ronda A., Amiard G., Bassani F., Favre L., ICPAM 8, Iasi, Roumanie, Juin 2008
2. Self-assembly of Ge nanocrystals on prepatterned substrates and application to NCs memory I. Berbezier, G. Amiard, L. Favre, F. Bassani, A. Ronda, Gacem, A. El Hdyi, Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi, SIBET, Manchester, Royaume Uni, Juin 2009
3. Self-assembled germanium nanocrystals : electrical and optical properties Berbezier I., Amiard G., Aouassa, M., Ronda A., El Hdyi A., Gacem K., Lockwood. D., Rowell N., Scarselli M. Castrucci P., De Crescenzi M., FNMA09, Sulmona, Italie, Sept. 2009
4. Self-assembled germanium nanocrystals Berbezier I., Amiard G., Aouassa, M., Ronda A., El Hdyi A., Gacem K., Lockwood. D., Rowell N., Scarselli M. Castrucci P., De Crescenzi M., ESPS-NIS, Como, Italie, Juin 2010

5. Photoluminescence Efficiency of Ge Dots Self-Assembled on SiO₂ and TiO₂ Films D.J. Lockwood¹, N.L. Rowell¹, I. Berbezier², G. Amiard² and A. Ronda, ECS Vancouver, 2010
6. Formation and properties of Ge nanocrystals organized on nanopatterned substrates I. Berbezier¹, L. Favre¹, M. Aouassa^{1,4}, G. Amiard¹, A. Ronda¹, K. Gacem², A. El Hdyi², M. Troyon², M. Scarselli³, P. Castrucci³, M. De Crescenzi³, D. Lockwood⁴, N. Rowell⁴, H. Maaref, NANO2010, Rome, Sept. 2010
7. Electrical, optical and structural properties of self-organized Ge nanocrystals I. Berbezier, G. Amiard, L. Favre, M. Aouassa, A. Ronda, K. Gacem, A. El Hdyi, M. Troyon, M. Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi, D. Lockwood, N. Rowell, H. Maaref, ESPS-NIS, Como, Italy, Juin 2010
8. Photoluminescence efficiency of self-assembled germanium dots D.J. Lockwood, N.L. Rowell, I. Berbezier, G. Amiard, L.Favre, A. Ronda, M. Faustini, D. Grosso, ECS, Montréal, Canada, March 2012

9.2.2 Oral

1. SOI and GOI dewetting : application to Ge dots self-assembly Amiard G., Berbezier I., Ronda A., Castrucci P., Scarcelli M., Sgarlata A., De Crescenzi M., 7th International Workshop on Epitaxial Semiconductors on Patterned Substrates and Novel Index Surfaces, Marseille, France, April 21-24, 2008
2. SOI and GOI dewetting : application to Ge dots self-assembly Berbezier I., Amiard G., Ronda A., Castrucci P., Scarcelli M., De Crescenzi M., E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, May 26-30, 2008
3. Formation and ordering of Si and Ge dots by dewetting M. Aouassa, I. Berbezier, L. Favre, G. Amiard, A. Ronda, H. Maaref, A. Miranda, PD Vedova, F. Traversi, R. Sordan, FNMA09, Sulmona, Italie, Sept. 2009
4. FIB nanopatterning for SiGe nanostructures self-assembly on Si substrates G. Amiard, I. Berbezier, M. Aouassa, L. Favre, A. Ronda, C. Marcus, I. Alonso, FNMA09, Sulmona, Italie, Sept. 2009
5. Photoluminescence efficiency of self assembled Ge dots D.J. Lockwood, N.L. Rowell, I. Berbezier, G. Amiard,, A. Ronda, APS March Meeting, USA, March 2010
6. Morphology and strain field of Ge nanopyramides deposited on a Si substrate retrieved from transmission electron microscopy images. P. Donnadiou, T. Neisius, G. Amiard, A. Ronda, I. Berbezier, NANOSEA 2010, Cassis, France, Juillet 2010

7. Photoluminescence efficiency of self assembled Ge dots on porous TiO₂ N.L. Rowell, D.J. Lockwood, G.Amiard, L.Favre, A.Ronda, I.Berbezier, D. Grosso, NANOSEA 2010, Cassis, France, Juillet 2010
8. Si/SiO₂ FIB patterned substrate : influence of surface state on dewetting process Guillaume Amiard, Luc Favre, Mansour Aouassa, Elise Gomes, Antoine Ronda, Carmen Marcus, M. I. Alonso, Isabelle Berbezier, SIMC-XVI, Stockholm, Suède, June 2011
9. SiGe-Ge core-shell nanowires for band gap engineering Mansour Aouassa, Luc Favre, Guillaume Amiard, Antoine Ronda, Isabelle Berbezier, Carmen Marcus, M. I. Alonso, SIMC-XVI, Stockholm, Suède, June 2011
10. Photoluminescence efficiency of self-assembled germanium dots on SiO₂ and TiO₂ D.J. Lockwood, N.L. Rowell, E.G. Barbagiovanni, L.V. Goncharova, P.J. Simpson, I. Berbezier, G. Amiard, L. Favre, A. Ronda, M. Faustini, D. Grosso, ECS Boston USA, Oct. 2011
11. Si Nanowires Organized Growth for Band Gap Engineering L. Favre (1)*, E. Ruiz-Gomes (1), G. Amiard (1), A. Gouyé, A. Ronda (1), C. Marcus (2), M. I. Alonso (2), A. Delobbe(3), P. Sudraud(3), I. Berbezier, Nanosea 2012,

9.2.3 *Posters*

1. Dewetting for Self-organisation of Silicon or Germanium nanocrystals on Silicon oxide. G. Amiard, I. Berbezier, A. Ronda, P. Castrucci, M. Scarcelli, A. Sgarlata, M. De Crescenzi, ESPS ? NIS 2008, France
2. SOI and GEOI dewetting : application to Ge dots self-assembly. G. Amiard, I. Berbezier, A. Ronda, L. Favre, P. Castrucci, M. Scarcelli, A. Sgarlata, M. De Crescenzi, NanoSea 2008, Italy
3. Strain fields from transmission electron microscopy images in Ge nanopyramids on Si substrate. P. Donnadieu, T. Neisius, G. Amiard, A. Ronda, I. Berbezier, NanoSea 2010, France
4. Photoluminescence Efficiency of Self Assembled Ge Dots on porous TiO₂. (Poster) N L. Rowell, D J. Lockwood, G Amiard, L Favre, A Ronda, I Berbezier, D. Grosso, NanoSea 2010, France

